

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE MADRID  
Facultad de Ciencias  
Departamento de Geología y Geoquímica



**Estrategias *bottom-up* para la síntesis de  
nanoarquitecturas porosas sobre soportes  
silícicos**

**TESIS DOCTORAL**  
**JAVIER PEREZ CARVAJAL**

Directores:  
**Prof. Eduardo Ruiz-Hitzky**  
**Dra. Pilar Aranda**



Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid (ICMM), CSIC  
Dpto de Nuevas Arquitecturas en Química de Materiales

*Febrero, 2015*



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE MADRID  
Facultad de Ciencias  
Departamento de Geología y Geoquímica



**Estrategias *bottom-up* para la síntesis de  
nanoarquitecturas porosas sobre soportes  
silícicos**

**TESIS DOCTORAL**  
**JAVIER PEREZ CARVAJAL**

Directores:

**Prof. Eduardo Ruiz-Hitzky**  
**Dra. Pilar Aranda**



Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid (ICMM), CSIC  
Dpto de Nuevas Arquitecturas en Química de Materiales

*Febrero, 2015*





Muchas son las personas sin las que esta tesis doctoral no habría sido posible o al menos diferente, así que intentaré no dejarme a nadie.

En primer lugar, agradecer a mis directores de tesis, al Dr. Eduardo Ruiz Hitzky y a la Dra. Pilar Aranda Gallego sin cuya ayuda y dedicación durante todo este tiempo esta tesis no habría tenido lugar. También a los miembros permanentes del grupo de Materiales Nanoestructurados Híbridos, Biohíbridos y Porosos, la Dra. Margarita Darder y el Dr. Miguel Cambor, que me han aceptado y enseñado a funcionar por esto de la Ciencia, haciéndome parte de él y que lo sintiese como mío.

A los doctores Diego Cazorla y Angel Berenguer, de los que aprendí durante mi estancia en la Universidad de Alicante los aspectos fundamentales de los fenómenos de adsorción y que tanto juego me han dado. La Ciencia es mejor si al cerrar el laboratorio te puedes pasear por la playa..., o por Montmartre. Gracias Cédric por ser el mejor anfitrión del Collège de France que alguien puede tener. Al Dr. Gerardo Colón, que le debo una visita, pero primavera a poder ser, que en Sevilla hace menos calor, porque da gusto trabajar con personas así. A los doctores Joaquín Coronas y Clara Casado por ayudarme en mis inicios, en los laboratorios y en tantas otras cosas.

Por supuesto, a mis compañeros de fatigas, los de antes, los de durante y los de después, los que se van y vuelven o voy yo. Gente que te saca unas sonrisas y unas cañas por Madrid, Zaragoza, París, Nápoles... Almudena, Francisco, Carol, Bernd, Erika, Alex, Yamina, Eva, Mada, Mar, Roberto, Unai, David, Sandra, Pablo, Paloma, Reus, María, Laura al clan de los teóricos del 159 y alrededores, si me dejo a alguien que se pague unas para recordármelo. A Cristina y a Ana, la caraculo, las voy a poner aparte, porque son un caso aparte y porque además sin ellas a mi lado habría desfallecido en el intento.

A los técnicos Tomás, Andrés, Pedro y Rafa con los que apetece tener algo que caracterizar, para tener una excusa buena y poder gastar el rato con ellos y sus historias. También al resto de los que conforman los *facilities* del ICMM, que después del LIMS los van a llamar los *difficulties*. Ánimo y gracias por el apoyo impagable a la investigación, RMN, Rayos X, etc...

A toda mi familia, por no decirme nunca cuanto me echan de menos. A mi padre Antonio, por enseñarme que esto de la Ciencia también es un trabajo y a mi madre por enseñarme que sin lucha no hay recompensa.

Y a mi mujer, Rosana, mi ancla a la realidad, la Ciencia tan solo es un trabajo, pero también por saber entender lo que supone este proceso, por estar siempre al volante con tal de que pasemos un rato juntos, sin importar ni la distancia ni el cansancio, y por darme lo mas bonito de mi vida, mi hijo Nicklas al que dedico esta tesis.

Esta Tesis Doctoral es el fruto, no sólo de la dedicación y el trabajo del doctorando, sino también del esfuerzo y la colaboración de numerosas personas e instituciones que de una forma u otra han ayudado a que esto fuera realidad.

Hago extensivo mi agradecimiento a la Empresa Süd-Chemie (actualmente Clariant Germany) y en particular al Dr. Friedrich Ruf, por la motivación en la preparación de materiales porosos soportados en materiales vítreos y las perspectivas de su aplicación industrial.

Finalmente, agradezco a la CICYT por la beca BES-2010-038410 adscrita al Proyecto MAT2009-09960, así como al Proyecto MAT2012-31759 por su apoyo financiero a la realización de esta tesis. Igualmente agradezco a la acción COST MP1202 por la financiación recibida de la UE.

(Tara no sabe leer!)

# ÍNDICE DE CONTENIDO

<b>1. Introducción general y objetivos</b>	<b>1</b>
1.1. Introducción general	1
2.1. Objetivos generales	14
<b>2. Materiales y métodos</b>	<b>17</b>
2.1. Aspectos generales de los materiales de partida y de los materiales nanoparticulados preparados en esta Tesis	17
2.1.1. Arcillas	17
2.1.1.1. <i>Montmorillonita</i>	17
2.1.1.2. <i>Sepiolita</i>	19
2.1.2. Silicio Cristalino	20
2.1.3. Fibra de vidrio	21
2.1.4. Óxido de titanio	23
2.1.5. Zeolitas	24
2.1.5.1. <i>Zeolita ZSM-5 (MFI)</i>	25
2.1.5.2. <i>Titanosilicato JDF-L1</i>	26
2.1.6. Materiales silícicos mesoestructurados	27
2.2. Métodos de preparación	29
2.2.1. Nanoarquitecturas arcilla/TiO <sub>2</sub>	29
2.2.1.1. <i>Ensamblado de NPs de TiO<sub>2</sub> y metales nobles a montmorillonita</i>	29
2.2.1.2. <i>Ensamblado de NPs de TiO<sub>2</sub> y metales nobles a sepiolita</i>	30
2.2.1.3. <i>Incorporación de NPs de Pd y Pt en las nanoarquitecturas montmorillonita/TiO<sub>2</sub> y sepiolita/TiO<sub>2</sub> mediante fotodepositado del metal noble</i>	31
2.2.2. Recubrimientos de TiO <sub>2</sub> mesoporoso sobre obleas de silicio	32
2.2.3. Recubrimientos mesoporosos de SiO <sub>2</sub> y TiO <sub>2</sub> sobre microfibras de vidrio	34
2.2.3.1. <i>Modificación de las fibras de vidrio tipo E con un recubrimiento de tensioactivo</i>	34
2.2.3.2. <i>Recubrimientos de óxido de silicio sobre fibras de vidrio tipo E dispersas</i>	35
2.2.3.3. <i>Recubrimientos de dióxido de titanio sobre fibras de vidrio tipo E dispersas</i>	36
2.2.3.4. <i>Recubrimientos de dióxido de titanio sobre fibras de borosilicato conformadas como discos</i>	36
2.2.4. Preparación de Nanoarquitecturas por crecimiento de nanomateriales cristalinos de base silícica sobre fibra de vidrio	37
2.2.4.1. <i>Nanoarquitecturas formadas por nanozeolitas MFI soportadas de forma dispersa sobre fibra de vidrio</i>	38

2.2.4.2.	<i>Nanoarquitecturas formadas por titanosilicato JDF-L1 soportado sobre fibra de vidrio</i>	40
2.3.	Técnicas de caracterización	41
2.3.1.	Fluorescencia Total de Rayos X (FTRX)	41
2.3.2.	Espectrometría de masas por plasma de acoplamiento inductivo (ICP-MS)	41
2.3.3.	Difracción de Rayos X (DRX)	41
2.3.4.	Espectroscopía Infrarroja de Transformada de Fourier (FTIR)	42
2.3.5.	Resonancia magnética nuclear (RMN)	42
2.3.6.	Espectroscopía Raman	42
2.3.7.	Espectroscopía UV-visible	43
2.3.8.	Microscopías electrónicas de barrido (FE-SEM) y de transmisión (TEM)	43
2.3.9.	Porosimetría de elipsometría ambiental (PEA)	43
2.3.10.	Análisis de porosidad mediante isothermas de adsorción	44
2.3.11.	Ensayos fotocatalíticos de producción de hidrógeno	46
2.3.12.	Ensayos de descomposición fotocatalítica de ácido láurico	47
2.3.13.	Ensayos fotocatalíticos de descomposición de azul de metileno	47
3.	<b>Nanoarquitecturas arcillas/TiO<sub>2</sub>: actividad fotocatalítica para producción de hidrógeno</b>	49
3.1.	Estrategias de síntesis	49
3.2.	Preparación de las nanoarquitecturas	50
3.3.	Caracterización de las nanoarquitecturas	51
3.4.	Actividad fotocatalítica	71
3.5.	Conclusiones	75
4.	<b>Recubrimientos mesoporosos sobre sustratos silícicos por generación de nanopartículas a partir de alcóxidos de silicio o titanio</b>	77
4.1.	Recubrimientos mesoporosos de TiO <sub>2</sub> sobre soportes de silicio	77
4.1.1.	Introducción	77
4.1.2.	Recubrimientos de TiO <sub>2</sub> sobre obleas de silicio	78
4.1.3.	Conclusiones	99
4.2.	Recubrimientos mesoporosos de SiO <sub>2</sub> y TiO <sub>2</sub> sobre fibras de vidrio	100
4.2.1.	Introducción	100
4.2.2.	Recubrimientos mesoporosos de SiO <sub>2</sub> en fibra de vidrio (FV)	102
4.2.3.	Recubrimientos mesoporosos de TiO <sub>2</sub> en fibras de vidrio dispersas (FV)	122
4.2.4.	Recubrimientos mesoporosos de TiO <sub>2</sub> en fibras conformadas como membranas (FM)	128
4.2.5.	Conclusiones	132
5.	<b>Nanoarquitecturas por crecimiento de nanomateriales cristalinos de</b>	133

<b>base silícica sobre fibra de vidrio</b>	
5.1. Nanoarquitecturas formadas por nanozeolitas MFI soportadas de forma dispersa sobre fibra de vidrio	133
5.1.1. Introducción	133
5.1.2. Crecimiento de nano-silicalita sobre fibra de vidrio	134
5.1.3. Crecimiento de nanozeolita ZSM-5 sobre fibra de vidrio FV	142
5.1.4. Conclusiones	148
5.2. Síntesis y caracterización del titanosilicato JDF-L1 soportado sobre FV	149
5.2.1. Introducción	149
5.2.2. Nanoarquitecturas formadas por titanosilicato JDF-L1 soportado sobre fibra de vidrio	149
5.2.3. Conclusiones	160
<b>Conclusiones generales</b>	161
<b>Bibliografía</b>	164

## ABREVIATURAS

CCC	Capacidad de Cambio Catiónico
CMC	Concentración Micelar Crítica
CTAB	Bromuro de cetiltrimetilamonio
DPOCHs	Heteroestructuras porosas basadas en arcillas deslaminadas
DRX	Difracción de Rayos X
EISA	<i>Evaporation-Induced Self-Assembled</i>
FD	Ruta de incorporación de NPs sobre arcillas denominada como de FotoDeposición
FE-SEM	Microscopía electrónica de barrido con emisión de campo
FM	Fibra de vidrio conformada como Membrana
FTIR	Espectroscopía Infrarroja de Transformada de Fourier
FTRX	Fluorescencia Total de Rayos X
FV	Fibra de Vidrio tipo E calcinada
ICP-MS	Espectrometría de Masas con Plasma de Acoplamiento Inductivo
LbL	Layer-by-Layer
MNT	Montmorillonita
NPs	Nanopartículas
O <sub>h</sub>	Entornos o capas Octaédricas
P123	Plurónico 123
PCHs	Heteroestructuras porosas basadas en arcillas
PEA	Porosimetría de Elipsometría Ambiental
PILCs	Arcillas pilareadas
RMN	Resonancia Magnética Nuclear
SDS	Dodecilsulfato de sodio
SEP	Sepiolita
SG	Ruta de incorporación de NPs sobre arcillas denominada como de Sol-Gel
T <sub>d</sub>	Entornos o capas Tetraédricas
TEM	Microscopía electrónica de transmisión
TEOS	Ortosilicato de tetaetilo
TiPOTi	Tetraisopropóxido de titanio (IV)
TPAOH	Hidróxido de tetrapropilamonio
UV	Ultravioleta
VASE	Elipsometría espectroscópica de ángulo variable

# Capítulo 1. Introducción general y objetivos

## 1.1 Introduccion General

El concepto de *nanoarchitectonics* (Aono y col., 2012; Ariga y col., 2012) acuñado en el National Institute for Materials Science (NIMS) en Japón, hace referencia a la preparación de materiales mediante el ensamblado en la nanoescala de diferentes elementos aplicando diversas aproximaciones experimentales. Así, la unión a la escala nanométrica de distintos componentes (moléculas, polímeros, partículas, etc.) que actúan como unidades elementales de construcción (*building blocks*) da lugar a objetos nanoestructurados, produce materiales que pueden presentar las propiedades intrínsecas a dichos componentes o incluso mejoradas debido a sinergias, como es el caso de muchos materiales nanoestructurados de tipo multifuncional. Es sabido que la posibilidad de combinar distintos elementos de construcción como por ejemplo nanopartículas (NPs) y nanocristales, puede conducir a nuevos materiales estructurados de interés en las denominadas aplicaciones avanzadas (Interfacial Nanoarchitectonics, 2013 Special Issue; Ariga, 2012; Weis, 2007; Ozin y Arsenault, 2005).

Existen diversas estrategias relacionadas con la nanotecnología que pueden emplearse para preparar nuevos materiales enmarcados dentro del término de las nanoarquitecturas. Así, la química supramolecular, relacionada con la organización de polímeros sobre sustratos inorgánicos, como el ensamblado de compuestos orgánicos con las arcillas o con otros sólidos mesoestructurados, permite el diseño de los materiales funcionales denominados nanocomposites (Pinnavaia y Beall, 2000; Ruiz-Hitzky y col., 2004; Ruiz-Hitzky y col., 2011). Del mismo modo, la incorporación de agrupaciones de metales o nanopartículas de óxidos metálicos sobre sólidos inorgánicos es un tema ampliamente estudiado con el objetivo de desarrollar por ejemplo catalizadores heterogéneos soportados y otro tipo de materiales funcionales (Thomas y Thomas, 1997; Aranda y Ruiz-Hitzky, 2014). En este sentido, la unión de nanopartículas en los espacios intracristalinos o en el exterior de superficies inorgánicas da lugar a la formación de materiales nanoestructurados, que a menudo presentan una elevada superficie específica y por tanto, propiedades de interés para su empleo como adsorbentes y/o catalizadores (Chmielarz y col., 2009).

Entre los sólidos inorgánicos más ampliamente utilizados con estos fines deben citarse los diferentes tipos de zeolitas (Reddy y col., 2003), carbones activos (Contescu y col., 2009) y sílices (Chuan y col., 2004), junto con minerales de las arcillas, tanto naturales como modificadas del tipo montmorillonita, vermiculita o sepiolita (Yoneyama y col., 1989; Ruiz-Hitzky y col., 2012; Aranda y Ruiz-Hitzky, 2014).

La manipulación en la nanoescala de filosilicatos (Ruiz-Hitzky y col., 2012) y su modificación a través de estrategias que envuelven su ensamblado con NPs de diversos óxidos ha permitido generar heteroestructuras como las arcillas pilareadas abreviadas como PILCs (Kloprogge, 1998) y las heteroestructuras porosas basadas en arcillas conocidas como PCHs (Galarneau y col., 1995). Otro tipo de nanoarquitecturas relacionadas con PILCs y PCHs son las denominadas heteroestructuras porosas basadas en arcillas deslaminadas (DPCHs) que incorporan las NPs entre las láminas de filosilicatos desalaminados (Letaïef y Ruiz-Hitzky, 2003). En este caso, se emplean organoarcillas que son dispersadas en disolventes polares y cuando las moléculas de este acceden al espacio interlaminar producen una expansión de las láminas del silicato entre las que pueden incorporarse distintos alcóxidos de silicio o metales. Los alcóxidos son hidrolizados y polimerizados *in situ* generándose en un proceso de tipo sol-gel el correspondiente óxido que queda así atrapado entre las láminas de la arcilla. A través de esta metodología se han incorporado nanopartículas de sílica (Letaïef y Ruiz-Hitzky, 2003) o de titanía (Manova y col., 2010) obteniéndose materiales heteroestructurados que presenta altos valores de superficie específica (Figura 1.1). Las características del material obtenido dependen tanto del tipo de organoarcilla empleada como de la naturaleza de los precursores utilizados en la síntesis (Letaïef y col., 2006).

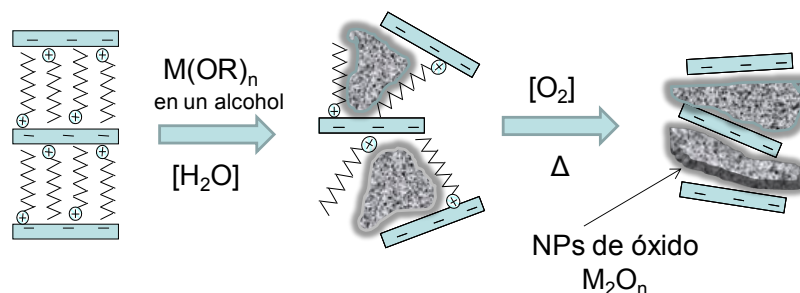


Figura 1.1. Esquema del proceso de formación de DPCHs a partir de alcóxidos en sólidos laminares intercalados con especies alquilamonio, en los que se produce la deslaminación del



material tras el ensamblado de las NPs del óxido metálico generado después de un tratamiento térmico a unos 500 °C. Imagen adaptada de Ruiz-Hitzky y colaboradores (2012) para representar la metodología descrita por primera vez por Letaief y Ruiz-Hitzky (2003).

Esta estrategia sintética ha sido extrapolada con éxito a arcillas de morfología fibrosa como es el caso de la sepiolita (Aranda y col., 2008). En este caso se generan nanoarquitecturas funcionales a través de un procesos controlado de hidrólisis y policondensación de diverso tipo de alcóxidos precursores en la interfase organofílica de sepiolita o palygorskita modificadas con diverso tipo de tensioactivos (Ruiz-Hitzky y Aranda, 2014), siguiendo un proceso general de síntesis como el que se muestra en la Figura 1.2. Así, ha sido posible preparar heteroestructuras basadas por ejemplo en NPs de sílice pura con distintas propiedades dependiendo de la naturaleza del precursor y del tensioactivo utilizado para modificar la sepiolita (Gomez-Aviles y col., 2013), así como de  $\text{TiO}_2$  y  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$  a las que es posible incorporar incluso otros elementos (p.ej., S) para dopar las NPs formadas (Aranda y col., 2008).

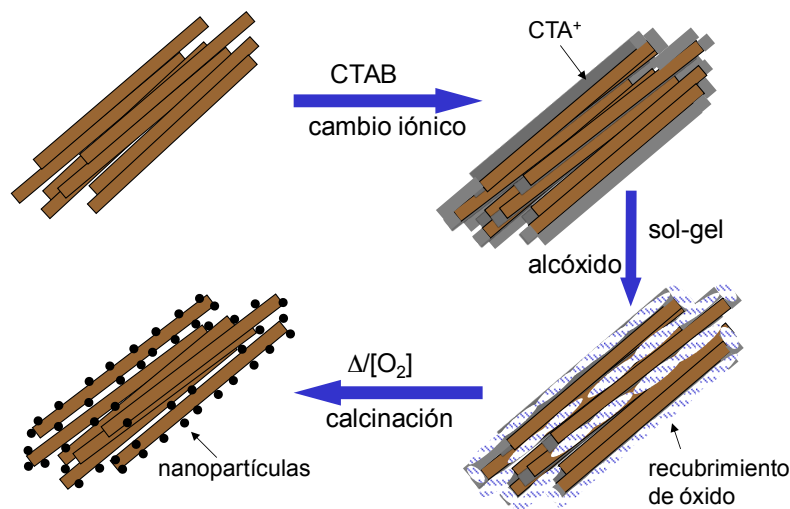


Figura 1.2. Esquema del proceso de formación de nanoarquitecturas del tipo arcilla fibrosa/NPs por reacción controlada de alcóxidos localizados en la región organofílica de la arcilla para generar NPs de óxidos metálicos ensambladas sobre la superficie de la arcilla después de un tratamiento térmico a unos 500°C. Imagen adaptada de Aranda y colaboradores (2008)

Cabe destacar que estas aproximaciones a la síntesis de nanoarquitecturas puramente inorgánicas se han preparado a través de un intermedio de carácter híbrido basado en organoarcillas preradas usualmente a partir de una sal de amonio cuaternaria que contiene iones cetiltrimetilamonio ( $\text{CTA}^+$ ), por ejemplo en el caso de los sistemas arcilla laminar- $\text{TiO}_2$  reportados por Manova y colaboradores (2010) y sepiolita- $\text{TiO}_2$  reportados por Aranda y colaboradores (2008). Sin embargo, se ha comprobado que organoarcillas comerciales también pueden ser empleadas en la preparación de este tipo de nanoarquitecturas. Por ejemplo, Belver y colaboradores (2012) han empleado una organomontmorillonita conocida como Cloisite<sup>®</sup> 30B para preparar nanoarquitecturas montmorillonita que contienen NPs de  $\text{SiO}_2$ -y de  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ , aunque la arcilla puede presentarse deslaminada o sólo parcialmente exfoliada dependiendo de la proporción entre los alcóxidos de Si y de Al empleada. Igualmente, Belver y colaboradores (2013) han empleado orgasepiolitas comerciales del tipo Pangel B logrando sintetizar nanoarquitecturas que incorporan NPs de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y de  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  de composición variable. En estos materiales en los que se pueden incorporar NPs con contenido variable de Si y Al y además presentan valores de superficie específica y de acidez relativamente elevados se ha visto que pueden tener propiedades interesantes para procesos de catálisis ácida, como por ejemplo en la conversión de limoneno en p-cumenos (Belver y col., 2012). Por otro lado y como ya reportaron Aranda y col. (2008), esta metodología de síntesis de materiales heteroestructurados basada en el uso de procesos sol-gel, ofrece además la posibilidad de poder incorporar otros precursores inorgánicos, compatibles con el sistema, al objeto de lograr la incluir otros elementos en las nanopartículas generadas.

En el desarrollo de nuevos materiales funcionales existen diversas aproximaciones para la formación de materiales híbridos y biohíbridos en los que se logra un control de las estructuras formadas a través del control de la interfase (Ruiz-Hitzky y col., 2011; Aranda y Ruiz-Hitzky, 2014). La forma de aproximar ambas fases puede resultar en materiales de la misma composición química pero que presentan diferencias texturales y por tanto distintas propiedades. En este sentido, Gomez-Avilés y colaboradores (2013) han propuesto la existencia de un claro efecto del tensioactivo con el que se modifica la sepiolita de partida sobre el desarrollo de las NPs de  $\text{SiO}_2$  generadas en el proceso sol-gel lo que da lugar a distintos tipos de

nanoarquitecturas sepiolita-  $\text{SiO}_2$ . Así, las NPs se organizan de diferente manera en la nanoarquitectura final creando distintos tipos de porosidad en función del tensioactivo empleado. En este sentido puede considerarse que esta metodología de preparación de nanoarquitecturas arcilla-NPs de óxido metálico es nueva aproximación dentro de las metodologías denominadas *soft template* de la preparación de materiales. Su principal diferencia con las metodologías clásicas reside en el hecho de que la parte orgánica no se encuentra en el seno de un gel preformado, sino que su carácter estructurante actúa *in situ*, ya que el agente estructurante se encuentra localizado sobre el soporte donde se depositarán los recubrimientos. Esta estrategia puede ser válida para permitir la preparación de nuevas nanoarquitecturas basadas en otros sustratos inorgánicos particulados diferentes a las arcillas y así mismo podría posibilitar la obtención de recubrimientos mesoporosos en diversos tipos de sustratos macroscópicos.

El desarrollo de materiales mesoporosos fue inicialmente reportado por Beck y colaboradores (1992). En general se centraron en el desarrollo de diversos tipos de sílice mesoporosa (Beck y col., 1992; Kresge y col., 1992; Zhao y col., 1998; Li y col., 2013) y a pesar del tiempo transcurrido ha seguido atrayendo un interés creciente que permanece a fecha de hoy. Este tipo de materiales nanoestructurados presentan propiedades fascinantes debido al gran tamaño que presentan sus poros, comparados con los conocidos hasta entonces, y a las potenciales aplicaciones que esto generó (Wan y Zhao, 2007; Wu y Zhao, 2011). Durante las últimas décadas, se ha probado con éxito la formación de materiales mesoestructurados con distintas composiciones, destacando sobre ellas, además de la sílice los materiales basados en  $\text{TiO}_2$ . Esto puede ser debido a que los óxidos de titanio son material muy prometedores para diversas aplicaciones, en auge debido a su bajo coste, compatibilidad mediambiental, sus polimorfismos, su estabilidad térmica y química, así como sus excelentes propiedades ópticas y electrónicas (Ren y Bruce, 2012). Concretamente el polimorfo anatasa (Hadjiivanov, 2006) es el compuesto cristalino mas estudiado en el campo de la ciencia de superficies de óxidos metálicos (Diebold, 2003). Esto puede ser debido a que la irradiación de la anatasa con luz en la región de UV provoca la excitación de los pares hueco-electrón, acumulando la energía absorbida por el sistema. Este evento permite el uso de estos materiales en diversas aplicaciones como la producción de energía, procesos de síntesis químicos o para la

descomposición de compuestos específicos en procesos denominados de fotocatalisis (Carp y col., 2004). El procesamiento de materiales de  $\text{TiO}_2$  mesoporoso se centra principalmente en la construcción de estructuras con tamaño de poro controlado, preferencialmente monodisperso y en el rango de 2-50 nm. Para obtener este tipo de espacios vacíos en estos materiales nanoestructurados se sigue de forma mayoritaria una estrategia denominada de *soft template* (Wan y Zhao, 2007) cuando el óxido se prepara en presencia de moléculas de tensioactivo, que habitualmente se encuentran como agregados supramoleculares dispuestos en micelas, y que al eliminar la parte orgánica de un gel preformado da lugar a mesoporos. La eliminación de esta parte orgánica se realiza mediante calcinado o extracción. Existen otros métodos de síntesis probados con éxito, como por ejemplo la metodología denominada de *hard template* (Figura 1.3., Li y col., 2013), que consiste en utilizar como sustrato estructurante un sólido que ya está mesoestructurado, habitualmente de naturaleza silícica o de carbono, en cuyos poros se forma el  $\text{TiO}_2$  y que, al eliminar el sustrato usado como plantilla inicialmente, da lugar a la formación de  $\text{TiO}_2$  mesoestructurado en el que la porosidad está asociada a los huecos que deja el sustrato poroso eliminado.

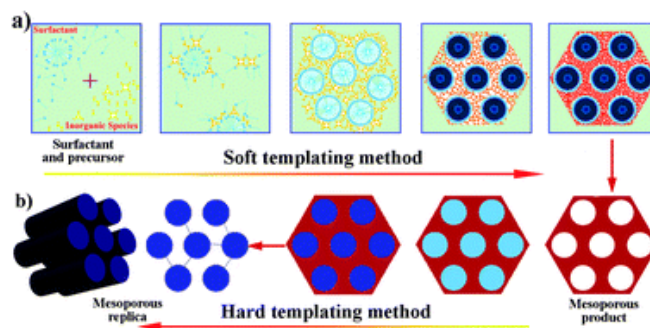


Figura 1.3. Modelo general de las estrategias de síntesis de materiales mesoestructurados denominadas como *soft template* y *hard template*. Imagen reproducida de Li y colaboradores. (2013)

Por otro lado, el escalado de los procesos empleados en la síntesis de nanoarquitecturas desarrolladas en sistemas que emplean como sustrato sólidos nano- y micro-particulados hacia soportes de mayor tamaño puede abrir nuevos usos que no eran accesibles para materiales donde se incorporan componentes con tamaño de partícula en la nanoescala. Así, por ejemplo el uso de materiales nanoestructurados sobre soportes de un tamaño macroscópico frente a los clásicos

donde el material final se presenta como un polvo finamente dividido puede permitir superar problemas de pérdida de carga al hacer pasar un caudal a su través. Esto puede resultar fundamental en aplicaciones basadas en interacciones sólido-gas, así como para facilitar su manejo y recuperación, problema recurrente por ejemplo en el uso de fotocatalizadores para remediación ambiental. En este contexto el uso como soporte de fibras de tamaño micrométrico y la aplicación de metodologías propias de nanosopores como las arriba mencionadas para la síntesis de nanoarquitecturas arcilla-NPs de óxidos (Ruiz-Hitzky y Aranda, 2014), pueden por tanto suponer un avance hacia la preparación de sistemas masivos (proceso de escalado) de interés en diversas aplicaciones. En este caso, el compuesto orgánico empleado en la formación de la interfase híbrida deberá estar consolidado en el sustrato y además competir con el gradiente químico que genere el diluyente a fin de mantener su capacidad estructurante. Mantener ensambladas las moléculas de tensioactivo a un soporte del tipo de las arcillas laminares y fibrosas parece sencillo, pero no lo es tanto cuando se emplean otros soportes. En el caso de la preparación de nanoarquitecturas a partir de organoarcillas, la estabilidad de la unión con el compuesto orgánico ensamblado es alta porque los cationes orgánicos que se asocian mediante reacción de intercambio iónico compensando cargas del soporte inorgánico o se asocian a los grupos hidroxilo que presentan fundamentalmente las arcillas fibrosas en superficie (Ruiz-Hitzky y Aranda, 2014). En el caso de otros soportes silíceos, estos centros de ensamblado pueden no ser tan abundantes, ya que generalmente sólidos de carácter silíceo como las obleas de silicio o las fibras de vidrio tipo E disponen de una población de hidroxilos por  $m^2$  mucho menor que las mencionadas arcillas fibrosas (Turrión y col., 2005).

No obstante, el auge creciente de la nanotecnología y su empleo en la búsqueda del control en los recubrimientos de materiales nanoestructurados mediante estrategias *bottom-up*, así como el desarrollo de aparatos que nos permiten el manejo y caracterización de materiales en la nanoescala, hace posible profundizar en circunstancias que antes tan solo era posible postular. Así, a fecha de hoy ya es posible generar depósitos muy finos, en el rango de nanómetros, sobre soportes de dimensiones macroscópicas, como es el caso de una oblea de silicio, de forma controlada y reproducible, mediante técnicas avanzadas (Figura 1.4.) (Sakatani y col., 2006). Por tanto, las estrategias sintéticas, orientadas al ensamblado de

componentes en la nanoescala pueden ser ensayadas en arquitecturas donde los soportes se encuentren en escala micrométrica e incluso macrométrica. El uso del control en la nanoescala, combinado con componentes mayores en tamaño, puede permitir avanzar hacia sistemas de propiedades asociadas a la nanoescala, pero con una mayor facilidad y seguridad en el manejo. El avance de la nanotecnología debe tener en cuenta las posibles emergencias de su procesado y una posible solución puede consistir en inmovilizar nano-objetos en un soporte de mayor tamaño (Fesus, 2010).

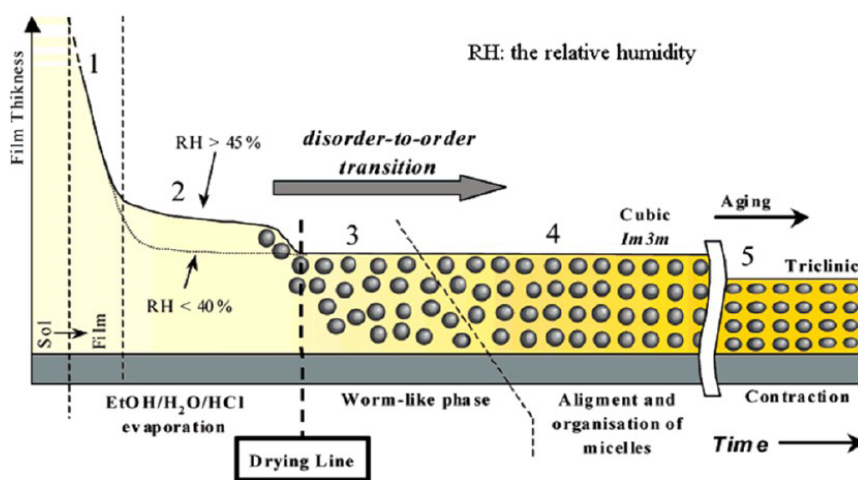


Figura 1.4. Formación de recubrimientos mesoestructurados mediante el denominado método EISA. Imagen reproducida de Crepaldi y colaboradores (2003).

Las estrategias para soportar nano-objetos ya formados sobre otros de tamaño en una escala mayor son muy diversas, incluyendo técnicas como las denominadas de *dip-coating*, *spin-coating*, *spray-coating* y *grafting* (Pradhan y col., 2002; Hong y col., 2002; Shukla y col., 2004; Grosso y col., 2004; Faustini y col., 2010; Faustini y col., 2013), y otras estrategias como el crecimiento capa a capa (Layer-by-Layer, LbL), formación de depósitos tipo Langmuir-Blodgett, por *sputtering*, por láser pulsado (PLD) y por crecimiento de capas atómicas (ALD), si bien estas últimas técnicas están más especialmente relacionadas con la formación de nanorecubrimientos en forma de monocapas de elementos o para el crecimiento de láminas delgadas o *thin films* (Zasadzinski y col., 1994; Kovtyukhova y col., 1999; Li y col., 2012; Koo y col., 2012). Por otro lado, el uso de estrategias como las basadas en nanolitografía (Figura 1.5) permiten hacer depósitos en regiones reducidas pero con un elevado control en el tamaño y forma de los mismos (Nicole y col., 2005).

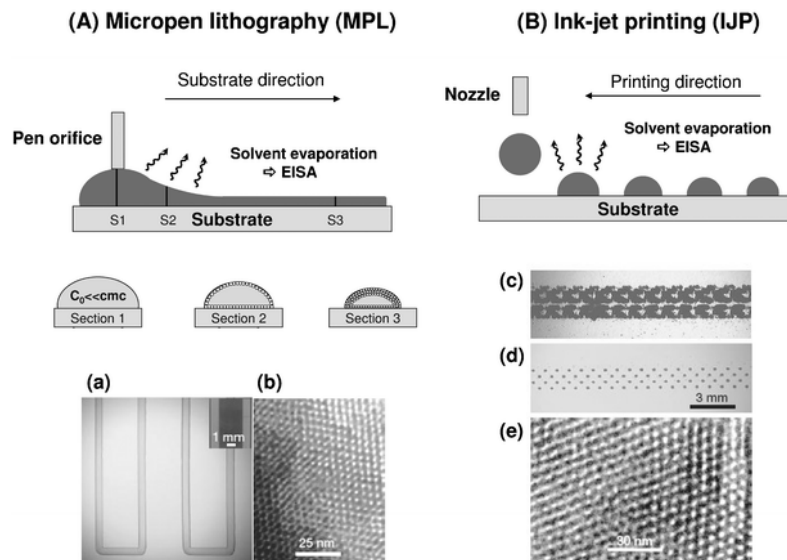


Figura 1.5. Ejemplo de técnicas de nanoimpresión sobre un soporte plano. (Nicole y col., 2005)

A veces se presentan dificultades a la hora de lograr la formación de los recubrimientos sobre el sustrato debido a la baja afinidad entre este y el componente a depositar, entonces es necesario acudir al uso de estrategias que implica la modificación del sustrato a fin de obtener una interfase de mayor afinidad y en la que se pueda lograr un mejor control en el crecimiento de las estructuras, pudiéndose así obtener capas continuas, homogéneas y uniformes. Así, por ejemplo el recubrimiento directo de microfibras de borosilicato con nanopartículas mediante procesos en vía húmeda presenta dificultades para lograr la formación de capas homogéneas las cuales podrían ser minimizadas mediante la promoción de una región preferencial de depósito sobre las mismas. Otras técnicas como la formación de depósitos mediante electroforesis o depositando directamente NPs, por ejemplo de  $\text{TiO}_2$ , seguido de un tratamiento desinterizado con láser ha permitido obtener buenos recubrimientos funcionales, pero a pesar de todo puede favorecerse también la presencia de zonas de agregación (Boccaccini y col., 2004; Aminian y col., 2007; Wiener y col., 2013).

Dado el interés que puede tener desarrollar materiales basados en recubrimientos nanoestructurados de  $\text{TiO}_2$  en diversos campos de aplicación, el uso de fibra de vidrio como soporte del mismo puede resultar especialmente interesante, ya que puede favorecer el aumento del área activa expuesta a un líquido o a un gas y ser aplicado

por ejemplo como recubrimiento autolimpiable, o catalizador más eficaz dado que la disponibilidad de la superficie es un factor determinante en estos casos.

En otros casos, el uso de soportes de mayor tamaño puede permitir a su vez otras aproximaciones de síntesis del recubrimiento que pueden ser algo más agresivas con el soporte, por ejemplo siendo empleados parcialmente como si se tratase de una plantilla de sacrificio (Okada y col., 2012; Georgen y col., 2010). Así, realizando un adecuado control puede adaptarse la síntesis de manera que se logre integrar en el soporte las nanopartículas que se vayan a crecer cuando la composición química de las mismas contenga algún elemento presente en el soporte. Por tanto, mediante esta aproximación los componentes del soporte se lixivian hacia el seno de la mezcla de síntesis y puede potenciarse la interacción entre el soporte y la fase en formación, favoreciéndose así la obtención de arquitecturas estables e incluso integradas. En este sentido se ha reportado la formación de estructuras porosas de base silícica como son las zeolitas sobre fibras de vidrio (Tosheva y col., 2005; Louis y col., 2001; Georgen y col., 2010; Tosheva y col., 2005; Deng y col., 2002).

Las zeolitas sintéticas presentan una gran relevancia en procesos de catálisis, separación y fenómenos de adsorción debido a las propiedades únicas de muchas de ellas relacionadas con la cristalinidad, acidez, alta superficie específica, capacidad de cambio iónico y selectividad molecular por la forma en procesos de catálisis. Las zeolitas sintéticas pueden ser ajustadas en tamaño y composición elemental variando parámetros como los precursores utilizados, la composición de la mezcla de reacción y la temperatura y tiempo de síntesis (Cundy y Cox, 2003). A pesar de las numerosas aplicaciones y todavía hoy amplias perspectivas de desarrollo que presentan muchos de los materiales zeolíticos, en algunos procesos su uso presenta limitaciones debido al propio carácter estructurado de sus partículas, habitualmente pequeños poros del orden del nanómetro o inferiores al mismo. Esta porosidad da lugar a limitaciones en la difusión del adsorbato a través de los caminos intracristalinos, especialmente si las partículas son grande y/o se presentan aglomeradas. Con el fin de minimizar este problema, se plantean diversas estrategias sintéticas, como la producción de poros de mayor tamaño o la reducción del tamaño cristalino. Un menor tamaño de cristal reduce el camino intracristalino que debe atravesar el adsorbato y por tanto mejora la difusión. Existen otras estrategias ensayadas como son tratamientos post-síntesis en los que la desililación de las estructuras previamente sintetizadas permite crear poros



de mayor tamaño dentro de la estructura por donde puede difundir mejor el adsorbato (Perez-Ramirez y col., 2008), como se muestra en la Figura 1.6. En este sentido, a los cristales previamente sintetizados se puede enlazar nueva sílice en su superficie para impedir el empaquetamiento entre partículas cristalinas y formar poros entre ellas (Kosinov, 2014). Por otro lado, la eliminación de aglomerantes orgánicos incorporados durante la formación de membranas a partir de zeolitas puede ser usado también para lograr la creación de espacios entre partículas (Dong y col., 2000). En este sentido, poder soportar estos cristales microporosos puede dar lugar a la creación igualmente de meso- y macro-poros que pueden por tanto aumentar la capacidad de difusión intercrystalina (Egeblad y col., 2008). El hecho de soportar NPs porosas es de gran interés en aplicaciones de membrana (Cejka, 2005), catálisis heterogénea (Davis, 2002) o en el desarrollo de sensores (Urbitztondo y col., 2009), aplicaciones en las cuales los fenómenos de difusión tienen un papel fundamental (Tsapatsis, 2002).

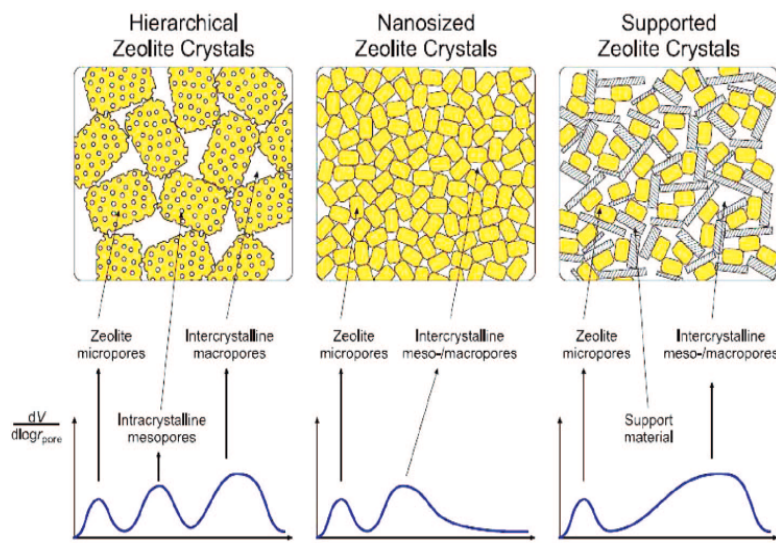


Figura 1.6. Estrategias generales para aumentar la difusión del adsorbato en cristales zeolíticos microporosos. (Mitchel y col., 2013)

Como se ha señalado más arriba se han reportado la preparación de diversas estructuras del tipo zeolita/soporte silícico en fibras de vidrio (Tosheva y col., 2005) o en discos de fibra de vidrio. En general las partículas de zeolita sintetizadas vía hidrotermal suelen ser de gran tamaño independientemente de que se preparen sobre fibra de vidrio (Louis y col., 2001; Georgen y col., 2010; Tosheva y col., 2005), formando membranas (Deng y col., 2002), o sobre fibra óptica y guías de ondas

(Pradham y col., 2002). También han sido depositadas nanozeolitas, puramente silícicas, en soportes micrométricos mediante la dispersión de cristales previamente formados (Larlus y col., 2002). La síntesis de nanoarquitecturas de este tipo, con ambos componentes en la nanoescala, ha sido también ensayada con nanozeolitas de sílice pura sobre nanoarcillas, lográndose en este caso una perfecta integración de las nanozeolitas crecidas sobre fibras de sepiolita, así como una buena dispersión de las mismas. Sin embargo, debido al tamaño nanométrico de las partículas de la arcilla, no es posible evitar fenómenos de pérdida de carga por compactación del material cuando se busca su aplicación en procesos basados en interacciones gas-sólido (Gómez-Avilés y col., 2014).

Puede ser también interesante soportar otros materiales muy próximos a las zeolitas, como son diversos zeotipos, utilizando aproximaciones similares a las arriba mencionadas. Existen numerosos zeotipos que contienen titanio en su estructura habiendo sido ampliamente estudiados fundamentalmente por sus propiedades como catalizadores (Cambor y col., 1993). Aunque en general se trata de sintetizar materiales con estructuras cristalinas tridimensionales en los últimos años ha experimentado un auge el desarrollo de materiales laminares, puesto que, entre otras características, la capacidad de cambio iónico y la posibilidad de incorporar espacios de distinta naturaleza en su espacio interlaminar lo que puede ser aprovechado en distintas aplicaciones (Rocha y Anderson, 2000). Así por ejemplo, Roberts y colaboradores (1996) reportaron la síntesis de titanosilicatos laminares nombrados como JDF-L1 cuya estructura fue posteriormente refinada por Ferdov y colaboradores (2007), habiéndose desarrollado más recientemente otras estructuras de naturaleza similar pero que presentan algunas variaciones estructurales (Lin y col., 2007). El titanosilicato JDF-L1 ha sido sintetizado usando diferentes fuentes de titanio como pueden ser alcóxidos de Ti,  $\text{TiCl}_3$  o incluso anatasa. El amplio rango de composiciones del gel precursor que dirige a la formación de esta simetría cristalina permite una primera exploración de las propiedades de esta familia de compuestos, que pueden ser posteriormente ensayadas en sus materiales relacionados, los cuales son más exigentes con las condiciones de síntesis. Así, recientemente se ha reportado la preparación de materiales JDF-L1a los que se han incorporado NPs de metales mediante métodos de química suave, lo que puede ser de interés para su aplicación como agente biocida (Pérez-Carvajal y col., 2012). Se ha reportado también la

aplicación de algunos de estos titanosilicatos como componente en membranas mixtas para separación de gases (Castarlenas y col., 2013) y como catalizadores en la oxidación parcial de metano. La presencia en su estructura de un titanio pentacoordinado puede estar favoreciendo estos procesos ya que puede hacer las funciones de punto de reducción (Park y col., 2014).

## **1.2 Objetivos Generales**

Tomando como base los antecedentes descritos anteriormente, en esta Tesis Doctoral se plantea un estudio integrado sobre nuevos materiales porosos heteroestructurados resultantes del ensamblado de nanopartículas de distinta naturaleza sobre sólidos inorgánicos de base silícica de diversa estructura, morfología y dimensionalidad. Así, en este estudio se han abordado aspectos fundamentales que van desde el planteamiento de diferentes estrategias de síntesis de los materiales considerados, así como su caracterización, posibles mecanismos de formación, evaluación de propiedades especialmente relacionados con fenómenos superficiales y, finalmente, se contempla la exploración de sus posibles aplicaciones.

El trabajo se centrará sobre tres aspectos generales que tienen en cuenta la diferente naturaleza de los materiales a ensamblar, así como las estrategias de síntesis aplicables para lograr las nanoarquitecturas porosas buscadas.

Un primer aspecto se refiere a la posibilidad que ofrecen los silicatos de la familia de las arcillas para ensamblar nanopartículas (NPs) de óxidos metálicos, como el  $\text{TiO}_2$ , implicando sus superficies internas y externas, generando nanoarquitecturas porosas con propiedades texturales modulables. Es por tanto oportuno elegir arcillas de tipo laminar, como por ejemplo la montmorillonita, y de tipo fibroso como la sepiolita. En el primer caso, se plantea aprovechar la superficie interna del filosilicato, exfoliándolo durante el proceso de formación de NPs de dióxido de titanio a partir de alcóxidos como precursores. En el segundo caso, la superficie específica externa relativamente elevada ofrece la posibilidad de un ensamblado directo en el tratamiento con los alcóxidos precursores. En ambos casos, se emplearán interfases organofílicas para poder controlar adecuadamente el proceso de hidrólisis y policondensación del alcóxido de titanio. Estas nanoarquitecturas arcilla- $\text{TiO}_2$  son de gran interés en procesos fotocatalíticos siendo aptas para su ensamblado a nanopartículas metálicas con el fin de mejorar sus propiedades de superficie.

Un segundo aspecto plantea aprovechar el carácter estructurante de las interfases híbridas para aplicar la estrategia anterior al ensamblado de NPs a soportes silícicos planos o fibrosos, como son las obleas de silicio policristalino o las fibras de vidrio, respectivamente. Se trata de preparar recubrimientos de estos soportes para depositar

films continuos, homogéneos y uniformes de las NPs generadas a partir de alcóxidos. La presencia de tensioactivos es potencialmente interesante para generar recubrimientos porosos en tratamientos térmicos posteriores, debido a sus características porógenas mostrada en la síntesis de materiales mesoporosos.

Otro aspecto que igualmente se plantea en la síntesis de nuevas heteroestructuras silícicas porosas, implica el uso de soportes de base silícica capaces de actuar como interfase precursora para que simultáneamente se produzca el crecimiento y ensamblado de sistemas cristalinos porosos de tipo zeolítico. Se pretende la optimización de procedimientos que permitan controlar el crecimiento de estos materiales porosos sobre los soportes silícicos, a fin de mejorar su facilidad de manejo ya que este tipo de materiales puede presentar interés para aplicaciones relacionadas con fenómenos de superficie (adsorción, catálisis, etc).



## Capítulo 2. Materiales y métodos

### 2.1 Aspectos generales de los materiales de partida y de los materiales nanoparticulados preparados en esta Tesis

#### 2.1. Arcillas

A continuación se describen algunos aspectos generales de los sólidos inorgánicos utilizados como sustratos para el crecimiento de los distintos materiales nanoestructurados de este trabajo, así como de las características de los materiales nanoparticulados (NPs) que se han ensamblado a los mismos.

##### 2.1.1.1 Montmorillonita

Dentro de la familia de los minerales de la arcilla, la montmorillonita es un filosilicato natural clasificado en el grupo de las esmectitas. Estructuralmente las esmectitas son silicatos laminares tipo 2:1 cuyas partículas están formadas por un apilamiento de láminas, cada una de las cuales está constituida a su vez por dos capas de unidades tetraédricas  $\text{Si}(\text{O}, \text{OH})$  entre las que se coloca una capa de cationes  $\text{M}^{n+}$  ( $n = 2, 3$ ) en coordinación octaédrica, de ahí que la denominación 2:1 haga referencia a esta relación numérica existente entre capas tetraédricas ( $\text{T}_d$ ) y octaédricas ( $\text{O}_h$ ) (Brigatti y col., 2006) (Figura 2.1). La sustitución de cationes, ya sea en posiciones tetraédricas u octaédricas, por cationes de radio similar y carga menor (sustituciones isomórficas) es el origen de una carga eléctrica neta de signo negativo en las láminas, que para ser compensada requiere la presencia de cationes adicionales que se disponen en el espacio interlaminar. En la montmorillonita, estas sustituciones son típicamente de  $\text{Al}^{3+}$  en posiciones octaédricas por  $\text{Mg}^{2+}$  o  $\text{Fe}^{2+}$ , y en menor proporción de  $\text{Si}^{4+}$  en posiciones tetraédricas por  $\text{Al}^{3+}$ . Las montmorillonitas se caracterizan por poseer un tamaño de partícula coloidal, alta superficie específica y una relativamente elevada capacidad de cambio catiónico (CCC), que suele estar comprendida entre 80-100 meq/100g. Estos cationes interlaminares están hidratados y pueden ser intercambiados mediante tratamientos con soluciones acuosas de distintas sales. Además, presentan la propiedad de interactuar con distintos tipos de

especies orgánicas, desde cationes orgánicos a moléculas neutras e incluso polímeros, dando lugar a distinto tipo de materiales de interés en distintos campos de aplicación (Ruiz-Hitzky y col., 2004). Así, la montmorillonita puede ser considerada uno de los sólidos inorgánicos más empleados en la preparación de materiales híbridos órgano-inorgánicos, en donde su estructura laminar permite el acomodo de especies orgánicas mediante reacciones de intercalación, que en incluso en algunos casos como es el ensamblado con ciertos polímeros, puede llegar a producir la exfoliación de las láminas (Ruiz-Hitzky, 2004). Este fenómeno también ha sido reportado cuando se produce la generación de un polímero de origen inorgánico, como es una matriz polisiloxánica, mediante procesos de hidrólisis y policondensación de alcóxidos en presencia de una organomontmorillonita (Letaïef y Ruiz-Hitzky, 2003). En este trabajo hemos abordado la preparación de materiales de este tipo en los que se ha utilizado como precursor un alcóxido de titanio y una órgano-montmorillonita comercial conocida como Cloisite<sup>®</sup> 30B.

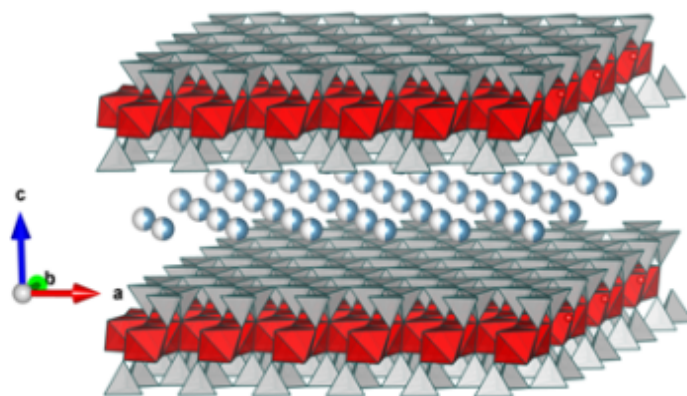


Figura 2.1. Modelo de la estructura de la montmorillonita representada mediante VESTA *software*. (Momma e Izumi, 2011)

### Órgano-montmorillonita Cloisite<sup>®</sup> 30B

En este trabajo se ha utilizado una órgano-montmorillonita comercial preparada a partir de una montmorillonita de Wyoming comercializada por la compañía Southern Clay Products (Rockwood Company, Texas, USA) bajo el nombre Cloisite<sup>®</sup>. En el caso de la Cloisite<sup>®</sup> 30B los cationes Na<sup>+</sup> del mineral de partida se han intercambiado con una sal de amonio cuaternario tipo MT2EtOH, que contiene un grupo metilo, dos



grupos 2-hidroxietil y una cadena hidrocarbonada y presenta la siguiente composición estadística de 65% C18, 30% C16, 5% C14, unida a un átomo de nitrógeno que se encuentra protonado. Esta organoarcilla ha sido empleada en el desarrollo de diversos tipos de materiales nanocomposites polímero-arcilla y también en la preparación de heteroestructuras de silico-alúmina/montmorillonita (Belver y col., 2012) mediante un proceso similar al que se ha empleado en esta Tesis para la preparación de nanoarquitecturas TiO<sub>2</sub>/montmorillonita.

### 2.1.1.2 Sepiolita

La sepiolita es un silicato natural de magnesio hidratado que contiene otros elementos como Al y Fe, cuya fórmula general ideal es  $[\text{Si}_{12}\text{O}_{30}\text{Mg}_8(\text{OH},\text{F})_4](\text{H}_2\text{O})_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  (Brauner y Preisinger, 1956; Santarén y col., 1990). La sepiolita presenta una morfología de carácter fibroso con fibras típicamente de entre 2 y 10  $\mu\text{m}$  de largo y de 100 a 300 nm de diámetro. La estructura de cada fibra está compuesta por capas Td-Oh-Td similares a las de las esmectitas, pero donde la capa octaédrica está formada por  $\text{Mg}^{2+}$  coordinado a átomos de oxígeno, flúor y grupos hidroxilos y presenta discontinuidades debido a la inversión regular en la orientación de las capas T<sub>d</sub> (Figura 2.2). Todo esto origina la presencia de túneles y canales a lo largo de la fibra, estos últimos caracterizados por la presencia de Si enlazado a grupos OH terminales, que determina la localización regular de grupos silanoles en toda la superficie externa de la fibra (Ruiz-Hitzky, 2001). Los iones  $\text{Mg}^{2+}$  situados en las aristas de los túneles y canales completan su coordinación con átomos de oxígeno de la estructura del silicato y de moléculas de agua (agua coordinada) (Figura 2.2). Los túneles de la estructura de la sepiolita contienen además otras moléculas de agua, denominada agua zeolítica, que puede ser eliminada y puede permitir el acceso a compuestos orgánicos de pequeño tamaño molecular (Ruiz-Hitzky, E. 2001). Debido a su especial estructura de túneles y canales, la sepiolita presenta una superficie específica en torno a 350 m<sup>2</sup>/g. La presencia de un pequeño número de sustituciones isomórficas confiere a este mineral propiedades de cambio iónico, siendo su capacidad de cambio catiónico del orden de 0,15 meq/g. La interacción de la sepiolita con moléculas de tensioactivo permite también desarrollar diversos tipos de órgano-sepiolitas de gran interés no sólo en aplicaciones industriales, sino en el desarrollo de materiales avanzados (Ruiz-Hitzky

y Van Meerbeeck, 2011). Así, en este trabajo hemos abordado la preparación de nanoarquitecturas en las que se ha ensamblado NPs de  $\text{TiO}_2$  a sepiolita utilizando una metodología que implica el empleo de órgano-sepiolitas sobre las que se producen procesos de hidrólisis y policondensación controlada de alcóxidos (Aranda y col., 2008), utilizando para ello una órgano-sepiolita comercial tipo Pangel<sup>®</sup> B.

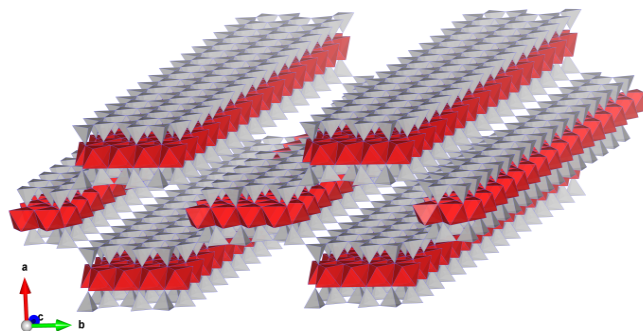


Figura 2.2.- Modelo de la estructura de la sepiolita representada mediante VESTA *software*. (Momma y Izumi 2011)

### Órgano-sepiolita Pangel<sup>®</sup> 20B

En concreto en este trabajo se ha empleado una órgano-sepiolita denominada Pangel<sup>®</sup> 20B suministrada por TOLSA S.A. preparada a partir de una sepiolita de Vallecas (España). En este caso la modificación del mineral se ha realizado por un tratamiento con una sal de amonio cuaternario que contiene un grupo metilo, uno bencilo y dos de una cadena alquílica preparada por hidrogenación de un sebo que contiene una distribución estadística de cadenas de un 65% de C18, 30% de C16 y 5% de C14. Esta organoarcilla ha sido empleada con éxito en la preparación de heteroestructuras de alúmina/ y silico-alúmina/sepiolita (Belver y col., 2013) mediante un proceso similar al que se ha empleado en esta Tesis para la preparación de nanoarquitecturas  $\text{TiO}_2$ /sepiolita.

#### **2.1.2 Silicio cristalino**

El silicio monocristalino es el material de base de la industria electrónica y está compuesto de silicio en el que la estructura cristalina de la totalidad del sólido es continua, sin bordes de grano. Dependiendo de la aplicación se prepara puro o bien dopado con pequeñas cantidades de otros elementos para cambiar de una manera

controlada sus propiedades semiconductoras. La mayoría de los monocristales de silicio se preparan en forma de cilindros utilizando el proceso Czochralski y luego se cortan en láminas finas dando lugar a las llamadas obleas de Si. Estos substratos, en los que es importante la orientación puesto que muchas de las propiedades electrónicas y estructurales son altamente anisotrópicas, se utilizan en la fabricación de dispositivos semiconductores tales como los circuitos integrados o las células solares. Por tanto, la importancia del silicio en el desarrollo de los dispositivos electrónicos contribuyó en el siglo pasado a la revolución electrónica e informática. En esta Tesis hemos aprovechado las propiedades ópticas de la luz reflejada en su superficie para poder seguir mediante elipsometría espectroscópica de ángulo variable las modificaciones del substrato de Si cuando se crecen recubrimientos nanoestructurados de NPs de  $\text{TiO}_2$ . En este caso se ha trabajado con obleas de silicio crecido con una orientación (111).

### **2.1.3 Fibra de vidrio**

La fibra de vidrio es un material cuyo uso está muy extendido tanto a nivel industrial como en la construcción, siendo el material de refuerzo más utilizado en la preparación de materiales compuestos de matriz polimérica. Entre sus principales ventajas destacan su bajo coste, alta resistencia a la tracción y al impacto, su resistencia específica superior al acero, y una buena resistencia química a pesar de que no es químicamente inerte. Se fabrica a partir de vidrio fundido que se hace descender en hilas favorecido por la gravedad bajo unas condiciones de temperatura determinadas. El producto resultante es estirado por bobinado en caliente a altas velocidades. Este proceso de hilado no modifica la estructura amorfa de las fibras de vidrio. Simultáneamente con el estiramiento se realiza el ensimado de las fibras, que consiste en un tratamiento químico superficial (ensimaje) de la fibra de vidrio para mejorar las propiedades de adhesión de las mismas y conferirles así mayor resistencia a la tracción (Swain y col., 1990). La presencia de grupos hidroxilos superficiales le puede conferir mejores propiedades de adhesión (Olmos y col., 2003). Entre algunas de sus desventajas se incluye un módulo de Young relativamente bajo, su carácter altamente abrasivo y su baja resistencia a fatiga (Ismail y col., 2007). Además, Entre las aplicaciones de la fibra de vidrio se incluye

su uso como aislamiento acústico, aislamiento térmico y aislamiento eléctrico en recubrimientos.

Existen varios tipos de fibra de vidrio, siendo las más empleadas las denominadas fibra de vidrio tipo “E” o “Eléctrico”. La fibra de vidrio tipo E es en realidad un aluminoborosilicato libre de elementos alcalinos (<2%) y presentan una gran resistencia a la humedad. Estas fibras de vidrio representan casi la totalidad del vidrio textil utilizado en la preparación de materiales compuestos de uso general, empleándose en más del 90% de los refuerzos basados en fibra de vidrio. En este trabajo hemos utilizado fibra de vidrio tipo E, suministrada por Vetrotrex® (Alcalá de Henares, España), como soporte en el que se han ensamblado diversos tipos de NPs utilizando diferentes metodologías. La Tabla 2.1 recoge datos sobre la composición química (Miracle, 2001) y valores de algunas de las propiedades más representativas de la fibra de vidrio tipo E (Michaeli y Wegener, 1989). Además de fibra de vidrio tipo E convencional, en esta Tesis se ha empleado también fibra de vidrio de tipo borosilicato conformada como membrana de filtración (GF®92 D-3354 Schleicher and Schuel).

Tabla 2.1. Composición química y características de la fibra de vidrio tipo E

<b>Composición química de las fibras de vidrio tipo E.</b>	
<b>Elementos</b>	<b>Cantidad (%)</b>
SiO <sub>2</sub>	53-55
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14-15
CaO	17-22
MgO	1
Na <sub>2</sub> /K <sub>2</sub> O	0,8
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,3
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6-8
<b>Propiedades</b>	
Diámetro de hilo	10-20 µm
Densidad	2540 Kg/m <sup>3</sup>
Módulo de elasticidad	72 GPa
Resistencia a tracción	3,5 GPa
Módulo específico	28
Coefficiente de expansión térmica	5,0 10 <sup>-6</sup> /K

### 2.1.4 Óxido de titanio

El  $\text{TiO}_2$  es un compuesto químico que presenta un gran interés industrial además de interés tecnológico en el campo de los materiales avanzados por sus numerosas aplicaciones, desde componente de sensores de gases, recubrimientos ópticos y autolimpiables, hasta componente de protectores solares, colorantes de comida o en dentífricos. Las aplicaciones más interesantes se deben a su carácter semiconductor que permite el aprovechamiento de la luz debido a su capacidad de absorción de la radiación de longitud de onda por debajo de 400 nm. Este hecho lo hace atractivo para su aplicación en procesos de fotocátalisis, por ejemplo en la descomposición de contaminantes. El óxido de titanio puede presentarse en tres estructuras cristalinas anatasa, rutilo y brucita, además de haber sido reportada una fase de alta presión con estructura tipo  $\alpha\text{-PbO}_2$ . Resulta especialmente interesante la fase anatasa ya que se caracteriza por tener propiedades como semiconductor tipo n en el que el gap energético es de 3 eV, lo que hace a esta fase la más eficaz del óxido de titanio en procesos fotocatalíticos (Fujishima y col., 2000), y para su aplicación como componente fotoactivo de las denominadas celdas solares tipo Graetzel (Bach y col., 1998). La estructura cristalina de la anatasa (Figura 2.3) consiste en octaedros  $\text{TiO}_6$  cada uno de los cuales está conectado a otros ocho octaedros, con cuatro de ellos compartiendo vértices y con los otros cuatro aristas (Djerdj y col., 2004).

Es destacar que el  $\text{TiO}_2$  presenta baja toxicidad, convirtiéndose en un material seguro desde una perspectiva sanitaria, y por ello su uso está autorizado por ejemplo en colorantes de productos de consumo humano (medicamentos, cosméticos, chicles, etc.). Sin embargo, si se reduce su tamaño por debajo de la micra, pasa a tener toxicidad inherente a su tamaño, lo que puede generar lesiones pulmonares tras una larga exposición. Por todo ello, aunque su preparación y empleo en forma de NPs resulta muy atractiva en el desarrollo de diversos tipos de materiales, es preciso tener en cuenta esta posible toxicidad. En este sentido, el desarrollo de las nanoarquitecturas planteadas en esta Tesis en las que se generan y ensamblan NPs de  $\text{TiO}_2$  a distintos sustratos inorgánicos puede procurar una alternativa interesante para su empleo en distintas aplicaciones.

De entre las diversas aproximaciones para la preparación de  $\text{TiO}_2$ , en esta Tesis se ha empleado un alcóxido de titanio, el tetra-*iso*-propóxido de titanio ( $\text{TiPOTi}$ ,

suministrado Sigma-Aldrich), como precursor para la formación de NPs de  $\text{TiO}_2$  en fase anatasa. A lo largo de la Sección 2.2. de este capítulo se describen con más detalle las distintas metodologías seguidas en la preparación de los materiales nanoestructurados que contienen NPs de  $\text{TiO}_2$ .

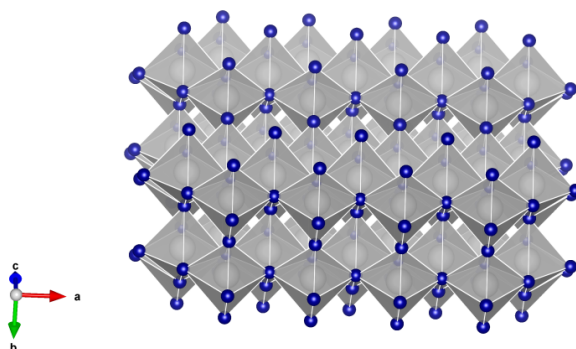


Figura 2.3. Modelo de la estructura de  $\text{TiO}_2$  en fase anatasa representada mediante VESTA software. (Momma e Izumi, 2011)

### 2.1.5 Zeolitas

El término zeolita fue acuñado por el mineralogista sueco Axel Fredrik Cronstedt, quien observó un mineral natural que rápidamente por calentamiento producía burbujas de vapor de agua que había sido adsorbida previamente por el mineral, por lo que denominó a estos materiales con las palabras griegas *zeo* y *lithos*, es decir “piedra que hierve”. Se conocen 48 zeolitas naturales, habiéndose sintetizado además otros más de 150 tipos cristalinos de zeolitas. Las zeolitas son silicatos de aluminio en los que el Si y Al se encuentran en coordinación tetraédrica con átomos de oxígeno que crean por tanto unidades T de tetraedros que se organizan compartiendo vértices en las diversas estructuras cristalinas descritas. Debido a que el aluminio tiene cargas más bajas que el silicio, la inclusión de aluminio es compensada químicamente por la inclusión de cationes (p.ej.  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ , ...) en las cavidades estructurales, los cuales pueden ser intercambiables y confieren de propiedades de cambio iónico características a cada zeolita. Un gran número de estas zeolitas sintéticas se forman mediante procesos de cristalización partiendo de geles precursores preparados típicamente a partir de una fuente de sílice y una fuente de

alúmina en medio básico y en presencia de moléculas orgánicas que actúan como agentes directores de estructura. Las estructuras de muchas zeolitas poseen poros de tamaño muy regular, similar al de moléculas pequeñas, por lo que a menudo se las ha denominado como "tamices moleculares" (Cambor y col., 2010). Además, las estructuras cristalinas de las zeolitas presentan un gran número de poros o cavidades estructurales lo que determina que puedan presentar valores de adsorción de gases y vapores que varían en función de su estructura cristalina (Cundy y Cox, 2003)

Recientemente, se han investigado materiales muy similares a las clásicas zeolitas, pero con estructuras de óxidos de elementos que no son sólo silicio y aluminio. Las zeolitas son comúnmente utilizadas en gran número de procesos catalíticos en los que la selectividad, en ocasiones, depende de la forma y tamaño de sus canales de la zeolita, lo que permite llegar a reacciones de "catálisis por selectividad de forma" (*shape-selective catalysis*) (Weisz y Frillette, 1960). Cuando los cationes de cambio de la zeolita son protones, éstas muestran propiedades superficiales de fuerte carácter ácido, las cuales dan lugar a una gran mayoría de sus aplicaciones. Por otro lado, la presencia de otros tipos de elementos químicos, distintos al silicio en posiciones estructurales, es también de gran interés ya que pueden dar lugar a materiales con nuevas aplicaciones.

#### 2.1.5.1 Zeolita ZSM-5 (MFI)

La zeolita denominada ZSM-5 desarrollada por la compañía Mobil Oil en 1975, es un aluminosilicato con alto contenido de sílice y bajo contenido en aluminio cuya fórmula general es  $\text{Na}_n\text{Al}_n\text{Si}_{96-n}\text{O}_{192} \cdot 16\text{H}_2\text{O}$  ( $0 < n < 27$ ). Su estructura cristalina corresponde al tipo denominado MFI (Figura 2.4) y está formada por una disposición de los tetraedros estructurales que deja canales de poro interconectados de en torno 0,55 nm de diámetro. La reactividad química y catalítica de la zeolita ZSM-5 se debe a la fuerte acidez que le confiere el Al presente en su estructura. Estas zeolitas son utilizadas por la industria química en la interconversión de hidrocarburos y en la alquilación de compuestos aromáticos (Chen y col., 1979). Recientemente se ha abordado la preparación de zeolitas MFI con tamaño de partícula nanométrico por el interés en mejorar los procesos difusivos durante su aplicación (Perez-Ramirez y

col., 2008), si bien esto puede resultar no ventajoso cuando estas nanozeolitas se pretenden retirar del medio de reacción. En este sentido, la generación de las mismas se ha realizado en este trabajo a partir de geles precursores típicos en la síntesis de zeolitas preparados a partir de ortosilicato de tetaetilo (TEOS, 98% Aldrich) como fuente de sílice, nitrato de aluminio nonahidratado (98%, Aldrich) como fuente de alúmina, hidróxido de tetrapropilamonio (TPAOH, solución acuosa 1 M, Sigma-Aldrich), como agente director de estructura, e hidróxido sódico (Merck), para garantizar el medio alcalino, todo ello en presencia del sustrato inorgánico sobre el que se quería crecer la nanozeolita.

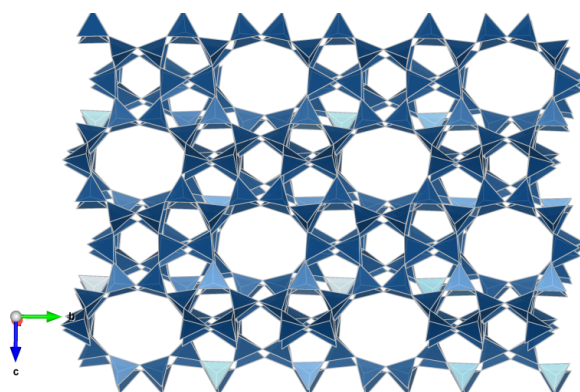


Figura 2.4. Modelo de la estructura cristalina de la zeolita ZSM-5 y la apertura de sus poros (Momma e Izumi, 2011).

#### 2.1.5.2 Titanosilicato JDF-L1

El titanosilicato laminar microporoso conocido como JDF-L1 (Lin y col, 1997) presenta una estructura laminar en la que sus láminas están formadas por tetraedros no centrosimétricos que contienen titanio (IV) pentacoordinado a oxígeno en forma de pirámide de base cuadrada. Estas pirámides están unidas en cada vértice de sus bases a tetraedros de  $\text{SiO}_4$  formando láminas continuas de unidades  $[\text{TiOO}_4(\text{SiO}_3)_4]$  (Figura 2.5) (Ferdov y col., 2007). La estructura cristalina propuesta para este titanosilicato se ha descrito con una fórmula composicional  $\text{Na}_4\text{Ti}_2\text{Si}_8\text{O}_{22} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Rubio y col., 2009). Estos materiales se preparan siguiendo un proceso de síntesis hidrotermal a partir de geles precursores como en el caso de la síntesis de zeolitas. En esta Tesis se ha abordado la preparación del titanosilicato JDF-L1 en presencia de fibra de vidrio y para ello se ha empleado un gel preparado a partir de una solución



de silicato sódico (27%  $\text{SiO}_2$ , 8%  $\text{Na}_2\text{O}$ , Merck) y otra de  $\text{TiCl}_3$  al 20% en  $\text{HCl}$  al 3% (Alfa Aesar) como precursor y utilizando  $\text{NaOH}$  (Merck) como fuente para mantener el medio de reacción alcalino.

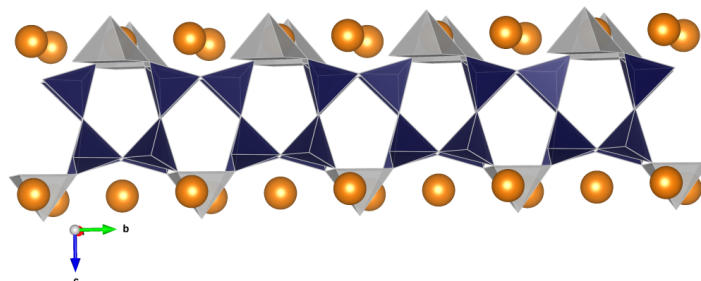


Figura 2.5. Estructura cristalina del titanosilicato JDF-L1 representada mediante VESTA *software*. (Momma y Izumi, 2011)

### 2.1.6 Materiales silícicos mesoporosos

Los primeros materiales silícicos mesoporosos fueron desarrollados por la compañía Mobil Oil (Beck y col., 1992; Kresge y col., 1992) y posteriormente ampliada su variedad por otros autores (Zhao y col., 1998; Li y col., 2013), han ido atrayendo un interés creciente debido a las posibilidades que ofrecen el mayor tamaño de sus poros (Wan y Zhao, 2007; Wu y Zhao, 2011) en comparación con los materiales microporosos clásicos del tipo de las zeolitas (Corma, 1997). Su preparación general se basa en el empleo de un tensioactivo y al menos una fuente de sílice (Figura 2.6). Originalmente, se pensó que las especies de sílice solubles se inmovilizan en la parte hidrófila de mesofases organizadas del tensioactivo, por ejemplo bromuro de cetiltrimetilamonio (CTAB), para originar una mesofase (hexagonal para el denominado MCM-41, cúbico para el MCM-48 y laminar para el MCM-50) organo-inorgánica estructurada que tras eliminación del compuesto orgánico da lugar al material mesoporoso correspondiente. Posteriormente se ha propuesto un mecanismo en el que la formación del material mesoestructurado implica la interacción del tensioactivo con la sílice solubilizada a través de la cabeza hidrófila del agente tensioactivo, dado que es posible formar materiales mesoestructurados a partir de soluciones diluidas del tensioactivo en las que este se encuentra por debajo de su concentración micelar. Tomando este tipo de aproximaciones ha sido posible sintetizar una gran variedad de materiales mesoporosos de base silícica o en los que

se han incorporado otros elementos como Al, Ti o Zr y diversas funcionalidades orgánicas (Shi y col., 2011; Ren y Bruce, 2012).

La obtención de materiales porosos de baja densidad con poros en el rango de 2-50 nm se ha realizado adoptando distintas metodologías de síntesis que pueden englobarse en dos aproximaciones diferentes, las denominadas de *soft template* y las de *hard template*. En el primer caso el agente que dirige a la formación de estos poros es de naturaleza orgánica (Figura 2.6) y por tanto “blando”, mientras que por el contrario cuando se usa un sustrato poroso inorgánico, por ejemplo un conjunto de NPs de sílice organizadas con una estructura de ópalo inverso, una membrana de aluminio anodizado o un carbón activado, en cuyos poros se crece el sólido y tras la eliminación de éste se obtiene el nuevo material poroso como contraplantilla (Li y col., 2013). Ambas aproximaciones permiten variar el tamaño y la forma de los poros en función del agente estructurante empleado.

Este tipo de materiales mesoporosos pueden obtenerse en forma de partículas formando un polvo, pero también pueden ser generadas sobre un soporte produciéndose entonces la formación de recubrimientos mesoporosos. En este sentido el desarrollo de distintas aproximaciones de síntesis, como por ejemplo el denominado método EISA (Brinker y col., 1999), ha permitido lograr un elevado control sobre las características de los recubrimientos obtenidos, así como de la geometría y orientación de los poros del material que forma el recubrimiento (Grosso y col., 2004; Sakatani y col., 2006). Tomando esto como base, en esta Tesis se ha abordado el uso de la modificación directa del sustrato con tensioactivos que puedan ser usadas como una interfase órgano-inorgánica sobre la que sea posible la generación controlada de NPs de sílice o de dióxido de titanio para dar lugar a la formación de recubrimientos mesoporosos. Para ello, se han empleado dos tipos de sustratos, silicio cristalino y fibra de vidrio.

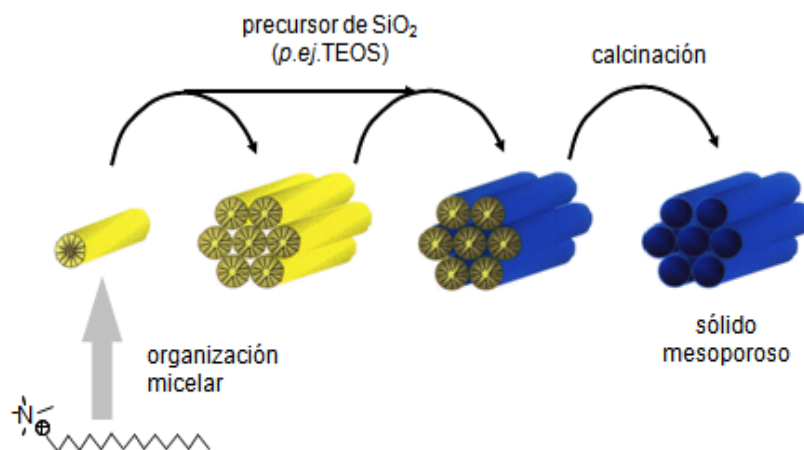


Figura 2.6. Esquema general del proceso de generación de sílices mesoporosas a partir de un tensioactivo y una fuente de sílice. Figura adaptada por E. Ruiz-Hitzky del trabajo de Beck y colaboradores (1992).

## 2.2 Métodos de preparación

### 2.2.1 Nanoarquitecturas arcilla/TiO<sub>2</sub>

#### 2.2.1.1 Ensamblado de NPs de TiO<sub>2</sub> y metales nobles a montmorillonita.

El método general de síntesis de las nanoarquitecturas montmorillonita/TiO<sub>2</sub> se basa en el reportado por Manova y colaboradores (2010), utilizado para generar NPs de TiO<sub>2</sub> mediante un proceso sol-gel (SG) en presencia de organoarcillas derivadas de esmectitas y vermiculita en las que se ha favorecido su hinchamiento en presencia de un alcohol. En este trabajo se ha utilizado 2 gramos de la organoarcilla comercial Cloisite® 30B, preparando una suspensión al 10% en peso en 2-butanol (Sigma-Aldrich). Para lograr una suspensión homogénea se mantiene bajo agitación mecánica durante 24 horas, intercalando varios ciclos de 15 minutos de tratamiento de agitación en un baño de ultrasonidos, a fin de lograr el máximo hinchamiento de la organoarcilla en el medio orgánico. Una vez homogeneizada, la suspensión se calienta a 50°C y se mantiene a esta temperatura durante todo el proceso de reacción posterior usando para ello un baño termostatzado de silicona. Primero se prepara una disolución de tetraisopropóxido de titanio (TiPOTi, Sigma-Aldrich) en 2-butanol al 50% (p/p, alcóxido/alcohol) y en los casos en que se pretende co-preparar NPs de Pd o Pt, se añade además una cantidad determinada de acetilacetato de paladio (99%,

Sigma-Aldrich) o de acetilacetato de platino (97%, Sigma-Aldrich), respectivamente, diluido también en 2-butanol al 50% (p/p). En la Tabla 2.2 se indican las cantidades de precursores de dióxido de titanio, Pd y Pt utilizados en la preparación de las muestras. Pasados 15 minutos desde la adición de los precursores, se añade lentamente y diluido en 2-butanol al 50% (v/v) la cantidad de agua estequiométrica requerida para producir la hidrólisis del alcóxido de titanio. La mezcla se mantiene a 50 °C y bajo agitación hasta que se produce la gelificación espontánea del sistema (típicamente no más de 24 horas). El sólido resultante se seca a 40 °C obteniéndose una mesofase que requiere de un tratamiento térmico para conseguir la eliminación del tensioactivo y restos de disolvente, la consolidación de las NPs y la estabilización del TiO<sub>2</sub> en fase anatasa. Para ello, las muestras se calientan en un horno tubular de cuarzo a 500 °C utilizando una rampa de calentamiento de 8 °C/min y manteniendo primero el sistema bajo un flujo de nitrógeno durante 2 horas y después de aire durante 4 horas más.

Tabla 2.2. Cantidades de precursores de dióxido de titanio, Pd y Pt utilizados en la preparación de las las muestras arcilla/TiO<sub>2</sub> mediante proceso sol-gel (SG). La cantidad de organoarcilla empleada fue de 2 gramos, en todos los casos.

<b>Muestra</b>	<b>TiPOTi (g)</b>	<b>acetilacetato de Pd (g)</b>	<b>acetilacetato de Pt (g)</b>
montmorillonita/TiO <sub>2</sub>	3,75	-	-
Pd-montmorillonita/TiO <sub>2</sub>	3,75	0,076	-
Pt-montmorillonita/TiO <sub>2</sub>	3,75	-	0,070
sepiolita/TiO <sub>2</sub>	7,50	-	-
Pd- sepiolita/TiO <sub>2</sub>	7,50	0,076	-
Pt-sepiolita/TiO <sub>2</sub>	7,50	-	0,070

#### 2.2.1.2 Ensamblado de NPs de TiO<sub>2</sub> y metales nobles a sepiolita.

Las muestras se han preparado siguiendo un método general de síntesis basado en el reportado por Aranda y colaboradores (2008) para ensamblar NPs de TiO<sub>2</sub> a sepiolita mediante un proceso sol-gel (SG), pero usando ahora como organoarcilla una

organosepiolita comercial (Pangel 20B). Primeramente se prepara una suspensión al 10% (p/p) a partir de 2 g de Pangel 20B en 20 mL de isopropanol (Sigma-Aldrich), la cual se somete a una agitación con cizalla, utilizando un Ultraturrax® (modelo T25 digital) a 2000 rpm durante 10 minutos. Se obtiene así una suspensión homogénea de la organoarcilla sobre la cual se añade el TiPOTi diluido en isopropanol al 50% (p/p) y en los casos en que se pretende co-preparar NPs de Pd o Pt, se añade además acetilacetato de paladio o acetilacetato de platino, respectivamente, diluido en 2-butanol al 50% (p/p). En la Tabla 2.2 se indica las cantidades de precursores de dióxido de titanio, Pd y Pt utilizados en la preparación de las muestras. Pasados 15 minutos desde la incorporación de los precursores, se adiciona lentamente y diluida en 2-butanol al 50% (v/v) la cantidad de agua estequiométrica requerida para producir la hidrólisis completa del alcóxido de titanio, manteniéndose la mezcla a 50 °C y bajo agitación hasta que se produce un proceso de gelificación espontáneo (típicamente en menos de 3 horas). El sólido resultante se seca a 40 °C, obteniéndose una mesofase que requiere de un tratamiento térmico para producir la eliminación del tensioactivo y restos de disolvente, la consolidación de las NPs, y la estabilización del TiO<sub>2</sub> en fase anatasa. Para ello, las muestras se calientan en un horno tubular de cuarzo a 500 °C utilizando una rampa de calentamiento de 8 °C/min y manteniendo primero el sistema bajo un flujo de nitrógeno durante 2 horas y después de aire durante 4 horas más.

### *2.1.3 Incorporación de NPs de Pd y Pt en las nanoarquitecturas montmorillonita/TiO<sub>2</sub> y sepiolita/TiO<sub>2</sub> mediante fotodepositado del metal noble.*

Se han depositado NPs de los metales nobles Pd y Pt sobre las nanoarquitecturas montmorillonita/TiO<sub>2</sub> y sepiolita/TiO<sub>2</sub> previamente sintetizadas (Secciones 2.1.1.2 y 2.2.1.2), utilizando para ello un proceso de fotodeposición (FD). El platino se introduce utilizando como precursor ácido hexacloroplatínico (IV) (Merck, 40% Pt) y el paladio a partir de cloruro de paladio (II). La nanoarquitectura arcilla/TiO<sub>2</sub> a modificar se suspende en agua destilada (concentración 5 g/L) y se añade: i) isopropanol como agente de sacrificio hasta que se obtiene una concentración final de 0,3M; y ii) la cantidad del precursor del metal noble necesaria para poder obtener una cantidad nominal del mismo depositada de 1,0% en masa respecto al total de compuesto arcilla/TiO<sub>2</sub> a modificar, manteniendo todo el sistema bajo burbujeo de nitrógeno continuo. El proceso de fotodeposición se realiza irradiando las

suspensiones con una lámpara de Hg (Ultravitalux, Osram, 300 W) durante 2 horas, tras lo cual se recuperan por filtración y se secan a 110 °C.

### 2.2.2 Recubrimientos de TiO<sub>2</sub> mesoporoso sobre obleas de silicio.

Para el crecimiento de los recubrimientos porosos de TiO<sub>2</sub> se han utilizado obleas de silicio p-dopado crecidas con orientación (111), las cuales se limpiaron previamente a su uso con etanol. Para el crecimiento de los recubrimientos se ha seguido un nuevo proceso de síntesis en 2 etapas que conlleva: i) el depósito de una capa de tensioactivo sobre el soporte de Si, y ii) el crecimiento de una capa de TiO<sub>2</sub> en la interfase generada de manera que el compuesto orgánico pueda actuar como plantilla para la generación de porosidad tras someter al sistema a un proceso de calcinación.

Para la formación de la capa orgánica se han ensayado tres tensioactivos:

- 1) Bromuro de cetiltrimetilamonio (CTAB, Sigma-Aldrich), el cual se utilizó para preparar varios medios a partir de los cuales realizar el depósito sobre el sustrato de Si: en agua bidestilada en concentraciones 0,1 mM (*solución clara*) y 0,025 mM (*dispersión de micelas*), así como disuelto en una mezcla etanol/agua. En este último caso la disolución se preparó a partir de 1,78 g de CTAB, 45 g de etanol absoluto (Panreac) y 10 g de agua bidestilada.
- 2) Dodecilsulfato de sodio (SDS, Sigma-Aldrich) a partir del cual se prepararon disoluciones 0,1 mM y 0,025 mM en agua y otra disolución en una mezcla de etanol/agua utilizando 1,22 g de SDS, 45 g etanol absoluto y 10 g de agua bidestilada.
- 3) Plurónico 123 (P123, Sigma Aldrich), a partir del cual se prepararon disoluciones 0,1 mM (*solución clara*) y 0,025 mM en agua bidestilada, así como a diferentes concentraciones (Tabla 2.3) en una mezcla de etanol/agua.

Tabla 2.3- Composiciones de las disoluciones de Plurónico 123 preparadas en mezclas de etanol-agua.

Disolución	Plurónico 123 (g)	Etanol (mL)	Agua (mL)
0,01%	0,87	45	10
0,04%	2,50	45	10
0,12%	7,5	45	10

La capa de  $\text{TiO}_2$  crecida en la segunda etapa se ha depositado utilizando un gel preformado a partir de  $\text{TiPOTi}$  en presencia de acetilacetona en el que están presentes *oxoclusters* de titanio (Chu y col., 2002). Este gel se obtuvo añadiendo lentamente y bajo agitación 1,43 g de tetraisopropóxido de titanio a una mezcla de 0,5 g de acetilacetona (puriss., 99,5% (GC), Aldrich) y 2,3 g de etanol absoluto. Transcurridos 30 minutos se añade sobre la mezcla la mitad del agua estequiométrica necesaria para dar lugar a la hidrólisis completa del alcóxido precursor. El agua se adiciona mezclada en 2,3 g de etanol absoluto adicionales. La mezcla resultante se mantiene en agitación 24 horas, protegiendo el recipiente con papel de aluminio para evitar la degradación de la misma con la luz. El gel se deja reposar durante 7 días antes de su primer uso para garantizar la formación y estabilización de los *oxoclusters* de titanio. Para la preparación de los distintos recubrimientos de dióxido de titanio se emplearon el gel directamente preparado, un segundo gel preparado a partir de éste por dilución 1:3 en etanol y un tercero preparado por dilución de este último en proporción 1:2 en etanol.

Para obtener los recubrimientos se ha utilizado un sistema “Acedip” *dip-coater* (Figura 2.7) equipado con una cámara de humedad relativa controlada, en el que se puede ajustar la misma desde el 0% hasta el 80%. Los procesos de formación de los recubrimientos implican una primera etapa en la que se deposita el tensioactivo sobre la oblea limpia de silicio, introduciendo para ello el sustrato en el seno de la disolución de tensioactivo a una velocidad de 20 mm/s. La velocidad de extracción se varía desde 1 hasta 8 mm/s, ya que en este rango se garantiza unas condiciones de trabajo que corresponden a un régimen de arrastre en la formación del depósito (Faustini y col., 2010). La capa depositada se deja secar durante un tiempo de 1 minuto, cuando se utilizan disoluciones del tensioactivo que contienen etanol, o por

un tiempo superior, en el caso de emplear los sistemas preparados en agua. Una vez seco el sustrato se deposita la segunda capa mediante inmersión del mismo en ungel que contiene el precursor de óxido de titanio. En este caso se introduce el sustrato nuevamente a una velocidad de 20 mm/s, realizándose la extracción a velocidades variables entre 1 y 8 mm/s. Los recubrimientos así obtenidos se someten a un tratamiento térmico a 450 °C durante 10 min usando una rampa de 7 °C/min a fin de provocar la eliminación del compuesto orgánico para dar origen a la formación de mesoporos en la capa de TiO<sub>2</sub> crecida y estabilizar la fase anatasa.

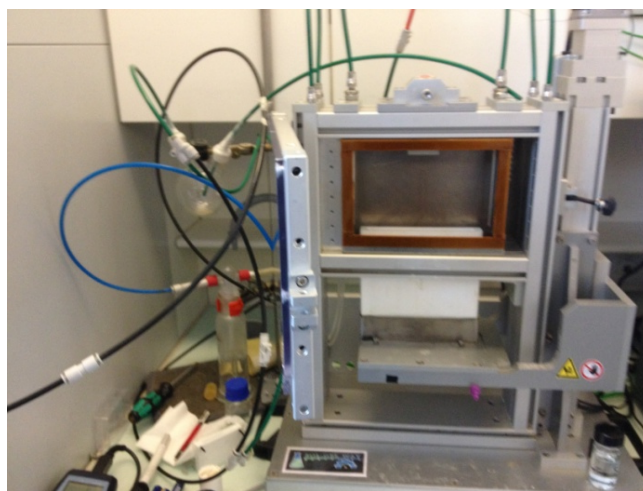


Figura 2.1 Fotografía de Dip-coating avanzado *ACEdip from SolGel-Way Society*.

### 2.2.3 Recubrimientos mesoporosos de SiO<sub>2</sub> y TiO<sub>2</sub> sobre microfibras de vidrio

Se han preparado varios depósitos de SiO<sub>2</sub> y TiO<sub>2</sub> recubriendo soportes de fibra de vidrio tipo E (Vetrotrex<sup>®</sup>, Alcalá de Henares). Estas microfibras de borosilicato (FV) previamente limpiadas y con el compuesto orgánico que recubre su superficie eliminado por combustión a 550°C durante 6 horas en flujo de aire (*fibra limpia*) se han empleado como sustrato de dichos recubrimientos.

#### 2.2.3.1 Modificación de las fibras de vidrio tipo E con un recubrimiento de tensioactivo

En una primera etapa las FV limpiadas han sido modificadas con una capa de un tensioactivo (CTAB, SDS o Plurónico 123), para formar lo que hemos llamado *organofibras*, para ello una masa fija de fibra limpia (0,5 g) se sumerge en 10 mL de disolución acuosa 0,1 mM del tensioactivo. El sistema se somete a agitación en un



baño de ultrasonidos durante 15 minutos y posteriormente se continúa agitando en un agitador orbital durante 27 horas. Transcurrido este tiempo, se lleva a sequedad calentando a 40°C y se recuperan así las fibras recubiertas de tensioactivo.

Alternativamente, se han modificado FV a las cuales se las ha sometido a un tratamiento previo con HCl 1M (preparado a partir de HCl 37%, Panreac) o con NaOH 1M (preparado a partir de pastillas de NaOH, Merck) antes de la incorporación del tensioactivo. En estos tratamientos se han utilizado 10 mL de la disolución de ácido o de base por cada gramo de fibra limpia, manteniendo el sistema bajo agitación orbital a 450 s<sup>-1</sup> durante dos horas. Pasado este tiempo la disolución se decanta y las fibras se secan a 100°C. Las fibras activadas con ácido y con base se han denominado FV-HCl y FV-NaOH, respectivamente. Estos dos tipos de fibras activadas se han tratado con una disolución acuosa 0,1 mM de CTAB siguiendo el mismo procedimiento señalado para las FV no activadas, a fin de obtener las correspondientes organofibras que se han identificado como FV-HCl-CTAB y FV-NaOH-CTAB, respectivamente.

#### *2.2.3.2 Recubrimientos de óxido de silicio sobre fibras de vidrio tipo E dispersas.*

Una vez las organofibras están secas, medio gramo de ellas se sumergen en una dispersión de 248 µL, 110 µL ó 55 µL de ortosilicato de tetraetilo (TMOS; Sigma-Aldrich) en 10 mL de 2-propanol para obtener un sistema que contiene proporciones n fibra de vidrio:sílice de 1:0,2 , 1:0,1 y 1:0,005, respectivamente. El sistema se mantiene dos horas en agitación orbital, adicionando posteriormente, gota a gota y también bajo agitación, una la cantidad de agua estequiométrica necesaria para dar lugar a la hidrólisis completa del precursor dispersada en 200 µL de 2-propanol. El sistema se deja evolucionar bajo agitación orbital durante 24 horas más y se seca a 60°C. Las muestras resultantes fueron calcinadas en una mufla a fin de eliminar el tensioactivo y restos de disolvente así como para consolidar la matriz polisiloxánica formada sobre la FV. El tratamiento térmico en atmósfera de aire estático consta de dos etapas: la primera consiste en un calentamiento inicial a 250°C donde se mantiene durante 8 horas con una rampa de calentamiento de 3,75 °C min<sup>-1</sup> y una segunda etapa que conlleva un tratamiento en una rampa de calentamiento de 0,6 °C min<sup>-1</sup> hasta 550°C que se mantiene durante 8 horas. A modo de muestras de

referencia se han llevado a cabo la formación de recubrimientos de sílice sobre fibra de vidrio limpia no modificada con tensioactivo, utilizando para ello el mismo procedimiento pero sólo para el sistema que emplea una proporción fibra de vidrio:sílice de 1:0,02. Se ha sintetizado además sílice en estas mismas condiciones pero en ausencia de fibras de vidrio y con presencia de tensioactivo en el medio a fin de obtener los correspondientes xerogeles que se han denominado CTAB-TMOS, SDS-TMOS y P123-TMOS.

#### *2.2.3.3 Recubrimientos de dióxido de titanio sobre fibras de vidrio tipo E dispersas*

La formación de recubrimientos de dióxido de titanio sobre fibras de vidrio se ha realizado sobre organofibras modificadas con CTAB según se describe en el apartado 2.2.3.1, utilizando como precursor del dióxido de titanio un gel preformado de oxoclusters de titanio preparado y estabilizado como se describe en la sección 2.2.2 de este capítulo.

La preparación de los recubrimientos de  $\text{TiO}_2$  se ha llevado a cabo introduciendo 0,5 g de la organofibra FV-CTAB ó 0,5 g de fibra limpia en 10 mL de 2-propanol y el sistema se mantiene bajo agitación orbital mientras se añade gota a gota 1 mL ó 100  $\mu\text{L}$  de gel precursor de  $\text{TiO}_2$ . El sistema se deja evolucionar bajo agitación orbital hasta sequedad. Los materiales resultantes fueron calcinados en aire estático a  $450^\circ\text{C}$  durante 3 horas usando una rampa de  $7^\circ\text{C}/\text{min}$  a fin de eliminar el tensioactivo y otros compuestos orgánicos asociados así como al objeto de consolidar el  $\text{TiO}_2$  formado asociado a la FV y como fase anatasa.

#### *2.2.3.4 Recubrimientos de dióxido de titanio sobre fibras de borosilicato conformadas como discos*

En este caso en lugar de FV se ha utilizado como soporte fibras de vidrio de tipo borosilicato pero conformadas como membranas (discos de filtración GF<sup>®</sup>92 D-3354 Schleicher and Schuel). Estos discos de borosilicato se limpian previamente con etanol y el compuesto orgánico que presenta en su superficie eliminado por combustión a  $550^\circ\text{C}$  durante 6 horas en flujo de aire dando lugar al soporte de partida denominado como FM.

Las fibras de los discos de membrana también fueron modificadas por un tratamiento con tensioactivos previamente a hacer el depósito del gel precursor de  $\text{TiO}_2$ . En este caso se cortaron trozos de membrana y se sumergieron en 20 mL por gramo de membrana de una disolución 0,1 mM de CTAB o de Plurónico 123. Los sistemas se mantuvieron bajo agitación orbital un tiempo de hasta 12 horas transcurrido el cual se llevó a sequedad calentando a  $40^\circ\text{C}$ , hasta obtener las correspondientes membranas modificadas con tensioactivo. A continuación estos discos fueron sumergidos en 2-propanol a razón de 20 mL por gramo de disco y se le adicionó 100  $\mu\text{L}$  de gel precursor de  $\text{TiO}_2$ . El sistema se dejó evolucionar bajo agitación orbital hasta sequedad. Finalmente las muestras fueron calcinadas en a  $425^\circ\text{C}$  durante 3 horas usando una rampa de  $7^\circ\text{C}/\text{min}$  en atmósfera de aire para eliminar el tensioactivo y otros compuestos orgánicos asociados, así como al objeto de consolidar el  $\text{TiO}_2$  formado asociado a las fibras y como fase anatasa. Los materiales obtenidos se han identificado como FM-CTA- $\text{TiO}_2$ , FM-P123- $\text{TiO}_2$  en función de que la modificación de la membrana se realizó con CTAB o P123, respectivamente. Se preparó así mismo una muestra de referencia en la cual se empleó un procedimiento similar de preparación de estas muestras pero utilizando un disco de borosilicato no tratado con tensioactivos.

#### **2.2.4 Preparación de Nanoarquitecturas por crecimiento de nanomateriales cristalinos de base silícica sobre fibra de vidrio**

De manera general, una cantidad determinada de FV fue impregnada con un gel precursor de zeolita antes de ser introducida en las condiciones de síntesis hidrotermal requeridas para la formación de cada fase cristalina ensayada.

Para la síntesis de las nanoarquitecturas en las que se crece zeolita sobre fibra de vidrio se usa como base para el recubrimiento fibra de vidrio limpia (FV, sección 2.2.3). Los reactivos utilizados en la preparación de los geles precursores son: 13,05 g de hidróxido de tetrapropilamonio (1 M) (Fluka), 0,012 g de hidróxido sódico (pellets, Merck), 7,472 g de ortosilicato de tetraetilo (TEOS) (98%, Sigma-Aldrich), 12,40 g de agua bidestilada y 0,1 g de nitrato de aluminio (III) nonahidrato (Aldrich).

#### *2.2.4.1 Nanoarquitecturas formadas por nanozeolitas MFI soportadas de forma dispersa sobre fibra de vidrio*

##### *-Degradación de FV en presencia de iones tetrapropilamonio*

La modificación de FV con iones tetrapropilamonio se efectuó a través de síntesis hidrotermal a presión autógena (100°C de temperatura) durante 24 horas en un reactor de Teflón cubierto por una camisa de acero inoxidable.

La mezcla utilizada para la síntesis que mantiene la proporción 9: 480:100 en TPAOH: H<sub>2</sub>O: EtOH. Una fracción de 8 g de esta mezcla se esparció sobre 1 g de fibra de vidrio limpia y el sistema resultante se introdujo en un reactor de Teflón cubierto por una camisa de acero inoxidable. Transcurrido el tiempo de reacción, se recoge el sólido, se lava 3 veces con 25 mL de agua bidestilada y se seca a 60 °C. El compuesto orgánico se elimina por calcinación a 600°C durante 5 horas en aire, utilizando una rampa de calentamiento de 10°C min<sup>-1</sup>.

##### *-Crecimiento de nano-silicalita sobre fibra de vidrio*

La síntesis de silicalita-1 de tamaño nanométrico se ha realizado siguiendo la composición descrita por Persson y colaboradores (1997). Nanosilicalita-1 y la heteroestructura FV@nanosilicalita-1 se sintetizaron en condiciones de síntesis hidrotermal a presión autógena y 100°C de temperatura durante 24 horas. El gel precursor utilizado para la síntesis que mantiene la proporción 9:0.1:25:480:100 en TPAOH: Na<sub>2</sub>O: SiO<sub>2</sub>: H<sub>2</sub>O: EtOH se mantuvo bajo agitación durante 18 horas antes de ser introducido en el reactor. Una fracción de 8 g de este gel se esparció sobre 1 g de fibra de vidrio limpia y la mezcla se introduce en un reactor de teflón cubierto por una camisa de acero inoxidable. La otra fracción de gel (16 mL) se utilizó como blanco en la síntesis de nanosilicalita-1 introduciendo el gel en otro reactor de las mismas características. Tras el tiempo de reacción, se recogen los sólidos. Las heteroestructuras denominadas como FV@nanosilicalita-1 se recogen fácilmente del medio y se lavan por decantación 3 veces con 25 mL de agua bidestilada, por último se secan a 60 °C. Por otra parte la fracción de nanosilicalita-1 se lava 3 veces con 25 mL de agua bidestilada y el sólido se recupera tras cada lavado por centrifugado (15 minutos a 9500 rpm en un equipo Beckman Coulter Allegra ® X-15R Centrifuge). Todas las muestras se secan a 60 °C antes de eliminar el agente director de estructura

por calcinación a 600°C durante 5 horas en aire, utilizando una rampa de calentamiento de 10°C min<sup>-1</sup>.

Esta heteroestructura ha sido ensayada variando a 175 °C la temperatura de síntesis. La fracción de gel no usada en la preparación de las nanoarquitecturas (16 mL) se introdujo en otro reactor y se llevó a la nueva temperatura de síntesis para facilitar la comparación. Estas heteroestructuras se han denominado FV@nanosilicalita-1-175

*-Crecimiento de nanozeolita ZSM-5 sobre fibra de vidrio FV*

Para la preparación de las heteroestructuras en las que se crece zeolita ZSM-5 sobre fibra de vidrio se utilizaron igualmente condiciones de síntesis hidrotermal a presión autógena a 100°C de temperatura, manteniéndose la reacción durante 24 horas. El gel precursor utilizado para la síntesis se eligió para mantener la proporción 9:0.1:0.125:25:480:100 en TPAOH: Na<sub>2</sub>O: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: SiO<sub>2</sub>: H<sub>2</sub>O: EtOH. La fuente de aluminio disuelta en 4,3 mL de agua bidestilada se adiciona pasadas dos horas de la adición de la fuente de sílice y se mantiene en agitación durante 16 horas más. Una fracción de 8 g de este gel se esparcen sobre 1 g de fibra de vidrio limpia y la mezcla se introduce en un reactor de teflón cubierto por una camisa de acero inoxidable. La otra fracción de gel (16 mL) se utilizó como blanco en la síntesis de nZSM-5 introduciendo el gel en otro reactor de las mismas características. Transcurrido el tiempo de reacción se recogieron los sólidos y se lavaron con agua bidestilada. En el caso de la heteroestructura, denominada como FV@nZSM-5, el material se recupera fácilmente del medio y se lavó 3 veces por decantación utilizando 25 mL de agua bidestilada. Por otra parte la fracción de nanosilicalita-1 se lavó también 3 veces con 25 mL de agua bidestilada, recuperándose el sólido tras cada lavado por centrifugado (15 minutos a 9500 rpm en un equipo Beckman Coulter Allegra ® X-15R Centrifuge). Todas las muestras se secaron a 60 °C antes de eliminar el agente director de estructura por calcinación a 600°C durante 5 horas en aire, utilizando una rampa de calentamiento de 10°C min<sup>-1</sup>.

#### 2.2.4.2 Nanoarquitecturas formadas por titanosilicato JDF-L1 soportado sobre fibra de vidrio

La preparación de las nanoarquitecturas basadas en el titanosilicato laminar JDF-L1 se ha efectuado mediante una metodología similar a la descrita por Perez-Carvajal y colaboradores (2011) para la preparación del compuesto laminar. Para ello primeramente se ha preparado un gel precursor de color azul oscuro que mantiene la proporción 4,2: 1 : 2,9 : 101  $\text{SiO}_2$  :  $\text{TiO}_2$  :  $\text{Na}_2\text{O}$  :  $\text{H}_2\text{O}$ , el cual se cristaliza en condiciones hidrotermales a 230°C (Rubio y col 2010). Los reactivos utilizados para la síntesis del titanosilicato son 10,05 g de solución de silicato sódico (27 %  $\text{SiO}_2$ , 8 %  $\text{Na}_2\text{O}$ , Merck), 1,65 g de agua bidestilada, 1,43 g of NaOH (pellets, Merck), and 8,24 g of  $\text{TiCl}_3$  (20 % en 3 % HCl, Alfa Aesar). Una fracción de 7 g de este gel se esparce sobre 2,3 g de fibra de vidrio limpia (FV) y a continuación la mezcla se somete a un ciclo de 15 minutos de agitación en un baño de ultrasonidos. Transcurrido este tiempo el sistema se introduce en un reactor de teflón cubierto por una camisa de acero inoxidable. La otra fracción de gel se utiliza en la síntesis de JDF-L1, que se utilizará como blanco, y para ello se introduce en otro reactor análogo. Trasncurrido el tiempo de reacción seleccionado en cada ensayo se recogen los sólidos y se lavan. La nanoarquitectura obtenida y denominada como FV@JDF-L1 se lava 3 veces con 25 mL de agua bidestilada, separándose fácilmente simplemente por decantación. El compuesto JDF-L1 se lava también 3 veces con 25 mL de agua bidestilada, pero en este caso el sólido se recupera tras cada lavado mediante centrifugación de 15 minutos a 10.000 rpm (Beckman Coulter Allegra ® X-15R Centrifuge). Ambas tipos de muestras se secaron a 60 °C.

#### -Dopado de la nanoarquitectura FV@JDF-L1

El material denominado como FV@Pd-JDF-L1 se obtiene por dopado de la nanoarquitectura FV-@DF-L1 con nanopartículas de Pd. Para generar estas NPs se emplearon 0,056 g de acetato de paladio (98%, Aldrich) disueltos en 0,5 mL de ácido clorhídrico (37%, Panreac). La disolución clara se diluye hasta 50 mL con agua bidestilada y en ella se incorporan 0,5 g del material FV@JDF-L1 previamente sintentizado. El sistema se mantiene bajo agitación vaivén en un baño termostatzado a 20°C durante 24 horas. El sólido se recupera por decantación, se lava 3 veces con 25 mL de agua bidestilada y después se seca a 100°C.

## **2.3 Técnicas de caracterización**

### **2.3.1 Fluorescencia Total de Rayos X (FTRX)**

Las relaciones de composición química en el material FV@Pd-JDF-L1 y FV@JDF-L1 han sido calculados a partir de los datos obtenidos en un equipo de fluorescencia total de rayos X (FTRX) marca FEI modelo 8030c. En estas determinaciones primero se aplica un método de análisis cualitativo de la composición elemental de la muestra para aproximar la concentración de cada átomo y seguidamente, en una segunda etapa se aplica un método cuantitativo mediante una referencia estándar. Estos valores cuantitativos han sido los utilizados finalmente para el cálculo de la composición de las muestras.

### **2.3.2 Espectrometría de Masas con Plasma de Acoplamiento Inductivo (ICP-MS)**

La contenido en los diferentes elementos químicos minoritarios presentes en las nanoarquitecturas del tipo FV-titanosilicato han sido determinados mediante la técnica espectrometría de masas con plasma de acoplamiento inductivo (ICP-MS) en un equipo Elan 6000 Perkin-Elmer Sciex equipado con un muestreador automático AS91. Las muestras sólidas han sido disueltas previamente en una mezcla de ácido clorhídrico y ácido fluorhídrico aplicando un tratamiento térmico en un horno microondas Milestone Ethos Plus a 250°C para lograr su completa disgregación.

### **2.3.3 Difracción de Rayos X (DRX)**

Los difractogramas de difracción de rayos X han sido obtenidos en muestras en polvo utilizando un equipo Bruker<sup>®</sup> D8 Advance equipado con un detector Lynxeye. La radiación utilizada es la característica para la línea  $K_{\alpha}$  del Cu. El voltaje y la corriente de la fuente utilizada han sido de 40 kV y 30 mA respectivamente. El rango de adquisición de los datos utilizados para el difractograma se ha variado desde 5 hasta 40 grados en valores de ángulo  $2\theta$ . Previamente a la adquisición de los difractogramas, las muestras se han molido en un mortero de ágata hasta obtener un polvo fino que se deposita sobre un portamuestras plano de borosilicato evitando al

máximo irregularidades en la superficie de la película de sólido depositado y garantizado al máximo la disposición de los cristales al azar, tal y como requiere la técnica de polvo empleada.

### **2.3.4 Espectroscopía Infrarroja de Transformada de Fourier (FTIR)**

Los espectros infrarrojos se han obtenido utilizando un espectrómetro Bruker IFS 66v/S con transformada de Fourier (equipo FTIR). La caracterización por esta técnica de las nanoarquitecturas sepiolita/TiO<sub>2</sub>, así como de sepiolita y oranosepiolita Pangel®20B, se realizó en muestras conformadas como pastillas autosoportadas compactando el sólido en polvo puro, es decir en ausencia de KBr. Todos los espectros se han registrado desde 4000 hasta 250 cm<sup>-1</sup> y con una resolución de 2 cm<sup>-1</sup>.

### **2.3.5 Resonancia magnética nuclear (RMN)**

Los espectros de RMN con polarización cruzada en torno al ángulo mágico (CP/MAS-RMN) de <sup>29</sup>Si en las muestras en estado sólido se han adquirido en un equipo Bruker AV-400-WB equipado con un rotor de 4 mm. Las muestras han sido rotadas aproximadamente a 10 kHz. La frecuencia de operación ha sido de 20 kHz, usando pulsos de excitación (p/2) a 5 ms con intervalos de pulso-excitación de 5 s y barridos de 2048 pasos. Los valores del desplazamiento químico de <sup>29</sup>Si se han determinado en relación a la señal del kaolin (-91.5 ppm) y tetrametilsilano (TMS) como referencias primaria y secundaria respectivamente.

### **2.3.6 Espectroscopía Raman**

Los espectros Raman han sido obtenidos con un instrumento Raman Confocal modelo MicroSense-LabC1X de Enwave Optonics acoplado a un microscopio confocal Olympus®. La intensidad del laser incidente de 532 nm se regula en cada medida para obtener una relación señal ruido optimizada sin llegar a saturar la señal en el detector.



### **2.3.7 Espectroscopía UV-visible**

Las medidas de espectroscopía ultravioleta-visible (UV-vis) se han realizado utilizando un instrumento Shimadzu, UV-1201. En el caso de los sistemas basadas en fibras de borosilicato modificadas con  $\text{TiO}_2$ , las muestras se situaron en portamuestras específicos para medidas en sólidos y se cubrieron con una ventana de cuarzo para su observación mediante una esfera de integración acoplada al espectrofotómetro.

### **2.3.8 Microscopías electrónicas de barrido (FE-SEM) y de transmisión (TEM)**

La morfología de los materiales preparados en este trabajo fue observada mediante la técnica de microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FE-SEM por sus siglas en inglés) en un equipo FEI NOVA NanoSEM230 que permite realizar análisis semicuantitativos de los elementos químicos que contienen las muestras mediante un detector EDAX Ametek. Debido a las características del equipo para la observación de las muestras están han sido adheridas directamente sobre una cinta de carbono y no ha sido necesario ningún recubrimiento conductor adicional. De forma complementaria, se efectuaron observaciones de microscopía electrónica de transmisión (TEM) con un microscopio Philips CM 2000. En este caso las muestras bien dispersadas se colocaron sobre rejillas de Cu preparadas con un recubrimiento de carbono.

### **2.3.9 Porosimetría de elipsometría ambiental (PEA)**

Las medidas de PEA se han realizado en los laboratorios del College de France – Universidad Pierre et Marie Curie (UPMC) utilizando un instrumento Woollam de UV-vis de elipsometría espectroscópica de ángulo variable (VASE). Los datos obtenidos se han analizado con el software WVase32, seleccionándose un rango de medida entre 400 y 800 nm. En ocasiones el ajuste a las ecuaciones de Cauchy (Ecuación 2.1) se realizó a partir de 500 nm para evitar así la absorción en el rango

de 400-500 nm debida al dióxido de titanio, lo que permite facilitar el ajuste entre los datos experimentales y los simulados.

$$n(\lambda) = B + \frac{C}{\lambda^2} \quad (2.1)$$

Para registrar las isothermas de adsorción-desorción de agua a 25°C en las muestras de TiO<sub>2</sub> crecidas sobre obleas de Si se acopló en el equipo una cámara que permite generar atmósferas controladas de humedad relativa variable mientras se realiza la medida elipsométrica. Para obtener los distintos valores de humedad relativa se ha empleado aire seco que se hace pasar a través de un borboteador de agua y controlando el caudal de gas seco aportado mediante un controlador de flujo de masa (Figura 2). Los datos de las isothermas se han obtenido mediante un modelo de contracción isotrópico para poros inorgánicos y aplicando la ecuación de Kelvin modificada para agua (Boissiere y col. 2005).

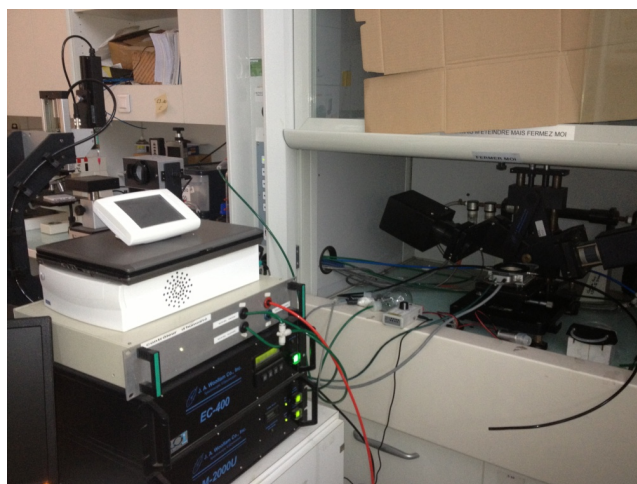


Figura 2.2. Fotografía de elipsómetro Wollam acoplado a una cámara de humedad relativa.

### 2.3.10 Análisis de porosidad mediante isothermas de adsorción

#### - Isothermas de adsorción de nitrógeno y dióxido de carbono

Las isothermas de adsorción de nitrógeno a -196°C y CO<sub>2</sub> a 0°C de las heteroestructuras del tipo FV-titanosilicato se obtuvieron en el laboratorio del Departamento de Química Inorgánica de la Universidad de Alicante usando un equipo automático de adsorción-desorción Quantachrome® Autosorb-6,. Las isothermas de adsorción de nitrógeno a -196°C de las muestras tanto del tipo

arcilla/TiO<sub>2</sub>, como FV-sílice, FV-TiO<sub>2</sub> y FV-zeolita se obtuvieron en el laboratorio de caracterización textural del ICMN-CSIC usando un equipo automático de adsorción-desorción Micromeritics® ASAP 2010. Las muestras fueron desgasificadas a 150°C en vacío dinámico durante 4 horas como etapa previa a su medida. La superficie específica BET se calculó mediante el ajuste de los datos obtenidos de la isoterma de adsorción de nitrógeno a la ecuación de Brunauer-Hemmet-Teller (BET). El volumen de microporo y el valor de la superficie externa se determinó aplicando la ecuación de Dubinin–Radushkevich (Marsh y Rand, 1970) a los datos obtenidos en la isoterma de adsorción de nitrógeno mediante el *software* Autosorb-6 seleccionando un rango adecuado de linealidad, o aplicando el método de t-plot (Lippens and Boer, 1965) utilizando el *software* propio del instrumento ASAP2010. El volumen de los microporos menores de 0,7 nm se calculó de la isoterma de adsorción de CO<sub>2</sub> a 0 °C mediante el ajuste a la ecuación de Dubinin–Radushkevich (Marsh y Rand, 1970).

#### *- Isotermas de adsorción de hidrógeno*

Las isotermas de adsorción de hidrógeno también fueron obtenidas en el ya mencionado laboratorio del Departamento de Química Inorgánica de la Universidad de Alicante.

Las isotermas de adsorción de hidrógeno obtenidas a -196°C y hasta 4 MPa de presión fueron obtenidas mediante un método gravimétrico. La balanza utilizada es una microbalanza de alta precisión Sartorius 4406 DMT. Las muestras fueron desgasificadas a 150 °C a vacío dinámico durante 12 horas. A los datos obtenidos experimentalmente se les corrigió el efecto de empuje relacionado con el desplazamiento producido por el gas sobre la muestra, el portamuestras y la cubeta.

Las isotermas de adsorción de hidrógeno obtenidas a 25 °C y hasta 20 MPa fueron determinadas en un equipo volumétrico automático diseñado y construido en el Departamento de Química Inorgánica de la Universidad de Alicante. Durante la obtención de cada medida el colector fue mantenido de forma isoterma a 35°C. Para mantener la muestra a 25°C durante la medida, se conectó una camisa protectora a un baño de refrigerante acoplado a un baño termostatzado. El volumen del colector se calibró previamente con gas He. Para verificar que las medidas se realizan sin fuga

de hidrógeno, se realizó previamente un ensayo de detección de fugas durante 48 horas, con unos valores de presión de entre 9 y 15 MPa.

Las cantidades de gas aportadas al sorbato han sido calculadas mediante la ecuación de estado modificada Benedic–Webb–Rubin (Zhang y col., 2004). Antes de realizar la medida de adsorción de hidrógeno, la muestra fue desgasificada durante 4 horas a vacío a la temperatura de 150°C, posteriormente alojada en el puerto de medida y desgasificada de nuevo a vacío y a 150°C durante otras 4 horas más. Los dos tipos de isothermas obtenidas son isothermas de exceso y los gases utilizados fueron de una pureza superior al 99.99995%.

#### *-Isothermas de adsorción de agua*

Las isothermas de adsorción-desorción de agua han sido obtenidas mediante un método gravimétrico con un instrumento Aquadyne DVS de Quantacrhome Instruments®. Los sólidos se colocaron en una balanza situada en el interior de una cámara termostatzada a 25°C y se vario la humedad relativa en la misma desde 0 a 95%. Las atmósferas de humedad controlada se regulan automáticamente en el equipo haciendo pasar una corriente de nitrógeno seco en agua. La isoterma de exceso se expresa como porcentaje de cambio en masa de muestra respecto al peso del sólido adsorbente seco. A fin de obtener el peso del sólido seco la muestra se calentó previamente a 80°C en humedad relativa 0% y corriente de nitrógeno seco hasta que se observó que el peso era constante en el tiempo.

#### **2.3.11. Ensayos fotocatalíticos de producción de hidrógeno**

Los ensayos de producción fotocatalítica de H<sub>2</sub> se efectuaron en los laboratorios del Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla (ICMSE). Para evaluar la eficacia como catalizadores de las nanoarquitecturas basadas en arcilla/TiO<sub>2</sub> y modificadas con NPs de Pd y Pt, tanto sintetizadas directamente por vía sol-gel así como detrás un tratamiento de fotodeposición del metal noble, se introdujeron las mismas en un reactor de flujo que contenía una disolución de 300 mL de isopropanol en H<sub>2</sub>O en una proporción 1:11 v/v. El medio de reacción se termostatzó entre 20 y 25 °C para evitar la evaporación del agente de sacrificio (isopropanol). Antes de comenzar cada experimento el catalizador se desgasificó bajo un flujo de N<sub>2</sub> de 150 mL/min durante

30 minutos dejándolo un tiempo adicional de 15 minutos para lograr la estabilización del sistema. El nitrógeno se utilizó como gas de arrastre del  $H_2$  producido desde el sistema de fotocatalisis hasta un cromatógrafo de gases (Agilent 490 micro GC) que tiene acoplado un detector de conductividad térmica (Molsieve 5 A) y emplea columnas Pora-PLOT Q. Las muestras se irradiaron con una lámpara de Hg de presión de 125 W (Photochemical Reactors LTD).

### **2.3.12. Ensayos de descomposición fotocatalítica de ácido láurico**

Se ha evaluado la actividad fotocatalítica de los recubrimientos mesoporosos de  $TiO_2$  preparados sobre obleas de silicio siguiendo la descomposición de ácido láurico previamente adsorbido, de acuerdo con el procedimiento descrito por Sakatani y colaboradores (2006). Primero, los recubrimientos fueron limpiados y desgasificados en etanol y calentados a  $350^\circ C$  durante 3 minutos. Tras esta etapa, los recubrimientos se impregnaron con una disolución de ácido láurico al 2% en etanol mediante la técnica de *dip-coating*. La fotodescomposición de este ácido en una atmósfera de agua del 50%, por la irradiación con luz UV se monitorizó siguiendo por espectroscopía elipsométrica la variación del índice de refracción ( $n$ ) en el recubrimiento de  $TiO_2$ .

### **2.5.13. Ensayos fotocatalíticos de descomposición de azul de metileno**

La evaluación de la actividad fotocatalítica de los recubrimientos de  $TiO_2$  sobre fibras de borosilicato conformadas como membrana- se realizó siguiendo el proceso de descomposición de azul de metileno. Para ello, la heteroestructura fue sumergida en 10 mL de una disolución acuosa de azul de metileno 0,01 mM durante 2 horas. Tras este tiempo se sacó de la misma y se irradió con una lámpara de UV-vis (Osram Ultra Vitalux 240V 300W E27 UVA/UVB) situada a una distancia de 15 cm de la muestra. El proceso fotocatalítico fue evaluado también procediendo de manera similar pero con un disco de membrana de borosilicato sin funcionalizar con  $TiO_2$  para fin de poder así descartar efectos fotocatalíticos del soporte y conocer la degradación del compuesto orgánico durante el tiempo de exposición a la radiación. La evolución de la actividad fotocatalítica se realizó midiendo de forma periódica la

evolución en la absorbancia que presentaban los sólidos a 656 nm, máximo de la banda asociada a la absorción del azul de metileno. Para realizar las medidas se utilizó un espectrofotómetro UV-vis Shimadzu UV-1201 al que se acopló una esfera de integración para obtener medidas en los sólidos.

## **Capítulo 3. Nanoarquitecturas arcillas/TiO<sub>2</sub>: actividad fotocatalítica para producción de hidrógeno**

### **3.1 Estrategias de síntesis**

En la introducción general se han tratado los antecedentes sobre la síntesis de materiales heteroestructurados derivados de arcillas y empleando procesos de sol-gel, y de la posibilidad de incorporar nuevos precursores inorgánicos al objeto de lograr ensamblar diversos tipos de nanopartículas asociados en las nanoestructuras resultantes.

En el presente trabajo se han seleccionado arcillas tipo Cloisita® 30B y Pangel B, que como ya se ha indicado son organoarcillas comerciales de montmorillonita y de sepiolita, respectivamente. A estas organoarcillas se tratará de incorporar nanopartículas de dióxido de titanio, del mismo modo que se ha descrito en las organoarcillas formadas con CTA<sup>+</sup> (Aranda y col., 2008), con la intención de aprovechar sus propiedades fotocatalíticas, óptimas en su fase anatasa y de baja toxicidad por lo que el material resultante continuaría presentando escaso impacto ambiental (Fujishima y col., 2000). Así mismo, presentando a las nanoarquitecturas arcilla/TiO<sub>2</sub> se les tratará de incorporar metales nobles (Pt/Pd) dado su interés en procesos de producción de hidrógeno (Wang y col., 2008; Obregón y Colón, 2014). La cantidad añadida de ambos metales será muy baja ya que se trata de decorar la nanoarquitectura arcilla-TiO<sub>2</sub> con pequeñas cantidades de metal pesado suficientes para que resulten activas catalíticamente, dentro del concepto de economía atómica (Contescu y col., 2009). Se han ensayado en este capítulo dos vías diferenciadas para incorporar nanopartículas metálicas de Pd o Pt a las nanoarquitecturas arcilla/TiO<sub>2</sub> (Figura 3.1). Una de ellas consiste en la incorporación de dichos metales nobles por adición directa sobre el medio de gelificación, como un precursor más. Bajo esta estrategia se prevé una dispersión homogénea de las nanopartículas del metal en toda la muestra. La otra estrategia consiste en la incorporación de nanopartículas de los metales nobles Pd/Pt mediante fotodeposición a partir de las nanoarquitecturas

arcilla/TiO<sub>2</sub> previamente sintetizadas. La fotodeposición de nanopartículas metálicas (Au) sobre óxido de titanio ha sido previamente ensayada con éxito (Hidalgo y col., 2011), si bien no han sido reportadas sobre NPs de anatasa incluidas en nanoarquitecturas derivadas de arcilla. Es de esperar que los átomos de metal noble se fotodeposite principalmente sobre la fase semiconductora, es decir de manera selectiva sobre las nanopartículas de TiO<sub>2</sub>.

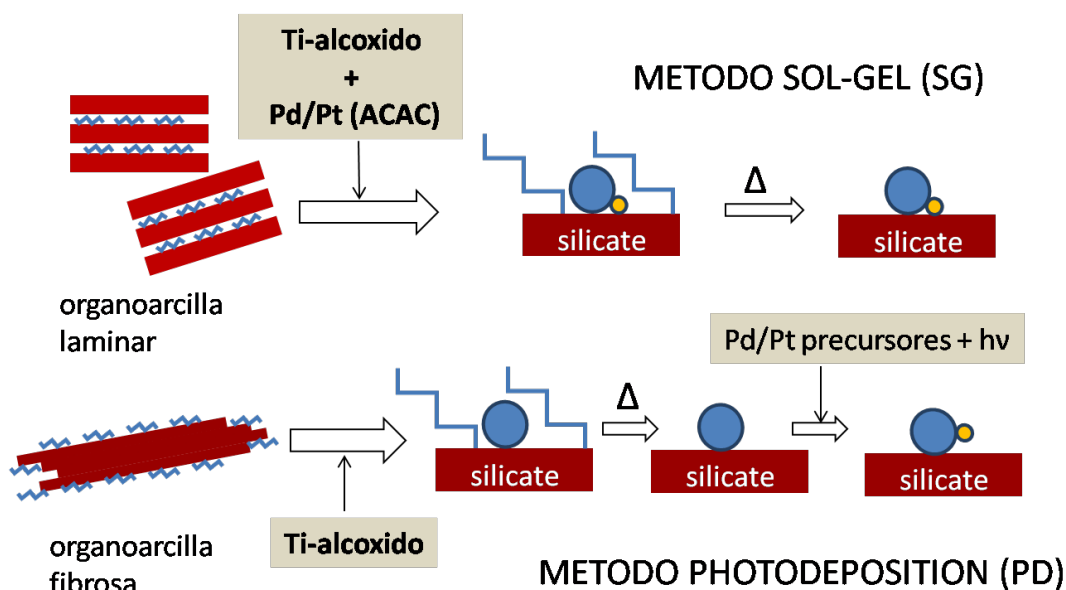


Figura 3.1. Esquema del procedimiento sol-gel que dirige a la formación de nanoarquitecturas sepiolita-NPs de TiO<sub>2</sub>.

### 3.2 Preparación de las nanoarquitecturas

La primera etapa de la síntesis de las muestras arcilla/TiO<sub>2</sub>, consiste en la dispersión de la organoarcilla en un disolvente orgánico, como por ejemplo un alcohol seco para desaglomerar las fibras de organosepiolita o bien para facilitar el hinchamiento previo entre las láminas de organomontmorillonita. De esta manera se facilita la difusión de los alcóxidos de titanio precursor de TiO<sub>2</sub> en la región organofílica de cada arcilla (Ruiz-Hitzky y Aranda, 2014). La suspensión de la organoarcilla laminar en el alcohol se somete a agitación mecánica durante 24 horas intercalando varios ciclos de agitación con tratamiento en un baño de ultrasonidos. En el caso de la organosepiolita, para una correcta dispersión de las fibras, se hace uso de un agitador



mecánico de alta energía de cizalla (Ultraturrax®). Una vez que las fibras de sepiolita están dispersas se obtiene una suspensión fluida.

Una vez comprobado que las dispersiones de las organoarcillas en alcohol son homogéneas, se adicionan lentamente las disoluciones de alcóxido de titanio en el mismo alcohol seleccionado y se mantiene la agitación el tiempo necesario hasta que la mezcla sea homogénea, generalmente no más de 30 minutos. Se considera que es el tiempo en que el alcóxido de titanio se acomoda en la interfase organofílica de las organoarcillas (Ruiz-Hitzky y Aranda, 2014). Al adicionar lentamente el agua necesaria para generar la hidrólisis de este tipo de precursores ésta se supone que se produce en la interfase organofílica y que va seguida de procesos de policondensación hasta alcanzar la formación de un gel de TiO<sub>2</sub> disperso entre las partículas de la arcilla (Ruiz-Hitzky y Aranda, 2014).

El gel obtenido se seca a temperatura moderada (60°C) en atmósfera de aire. Posteriormente, se calcina a 500°C tras una etapa previa de pirólisis en atmósfera inerte, tal y como se describe en la correspondiente parte experimental del capítulo 2. Esta etapa previa trata de producir la completa eliminación del compuesto orgánico presente en la organoarcilla, así como los restos de alcohol en la dispersión. Esta etapa de calcinación tiene realmente dos objetivos, por un lado eliminar esta materia orgánica y por otro completar la policondensación del TiO<sub>2</sub> y favorecer la cristalización del óxido de titanio de forma preferente en la fase anatasa, ya que es la fase más activa en procesos fotocatalíticos (Diebold, 2003).

### 3.3 Caracterización de las nanoarquitecturas

Como caracterización primaria los sólidos obtenidos se observan mediante FE-SEM a fin de conocer si existe una fase única o si por el contrario la arcilla y las nanopartículas no se encuentran asociadas. Las imágenes de la organoarcilla de partida Cloisita®30B, así como las correspondientes al gel seco y a la nanoarquitectura una vez calcinada muestran el carácter laminar propio de la arcilla sobre la que se disponen partículas de dióxido de titanio incorporado (Figura 3.2).

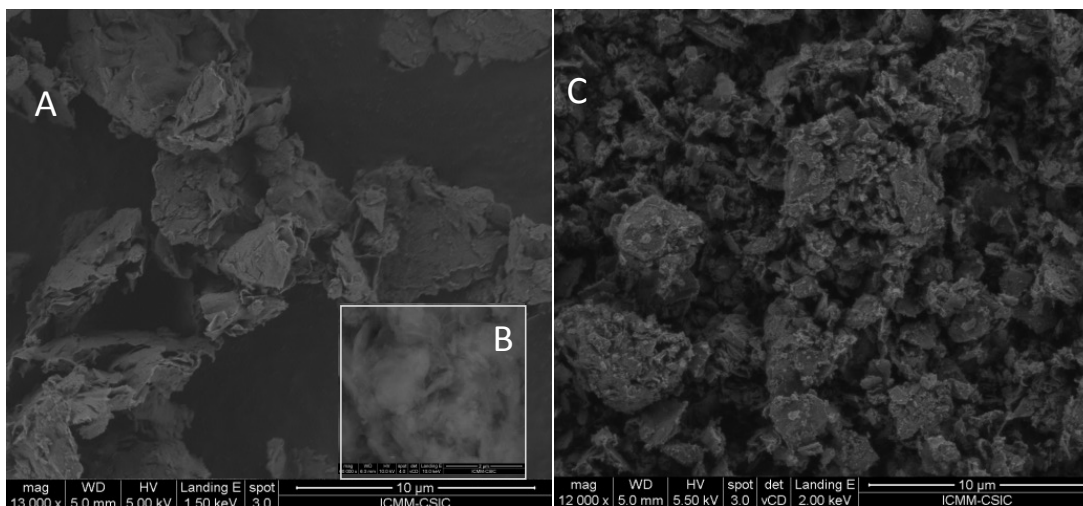


Figura 3.2. Imágenes de FE-SEM correspondientes a Cloisite®30B (A), la muestra intermedia de organomontmorillonita/TiO<sub>2</sub> (B) y la nanoarquitectura resultante montmorillonita/TiO<sub>2</sub> (C).

Así mismo, se comprueba un carácter más esponjoso de esta muestra respecto a la organoarcilla inicial, que se hace incluso más evidente en el intermedio organomontmorillonita/TiO<sub>2</sub>. Por su parte, la muestra sintetizada a partir de Pangel B (Figura 3.3) presenta la morfología fibrosa típica de la sepiolita junto a la presencia de NPs de TiO<sub>2</sub> incorporadas sobre su superficie.

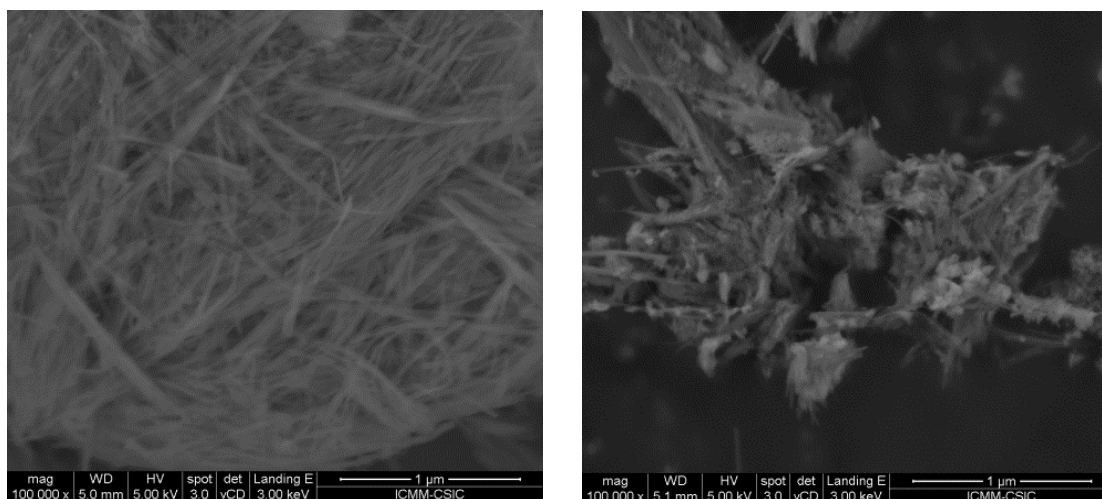


Figura 3.3. Imágenes de FE-SEM correspondientes a Pangel B (A) y a la nanoarquitectura resultante sepiolita/TiO<sub>2</sub> (B).

Complementariamente se ha realizado un análisis semicuantitativo de la composición elemental que presenta cada heteroestructura mediante EDX. La cantidad de dióxido de titanio se estima en un 40% en peso en las heteroestructuras basadas en Cloisite<sup>®</sup> 30B y en un 60% en el caso del Pangel B. Hay que precisar que la adición de óxido de titanio se calculó de manera que se llegase a una relación en masa 1:1 respecto a montmorillonita y de 2:1 respecto a sepiolita, debido a la mayor área superficial que ofrece este último silicato frente a las arcillas laminares como la montmorillonita. El rendimiento del proceso se estima pues en un 80%. El mayor hándicap en el rendimiento del proceso puede quizás deberse a la hidrólisis y policondensación incontrolada del reactivo de partida (tetraisopropóxido de titanio) al entrar en contacto con la humedad atmosférica durante su almacenamiento y manipulación.

El carácter laminar de la montmorillonita permite analizar la modificación de su estructura mediante difracción de rayos X (Figura 4.3). La montmorillonita de partida presenta un pico de difracción en 5,2 grados para valores de ángulo de 2θ el cual está asociado a la difracción del plano cristalino 001 a partir del cual se deduce un espaciado basal de 1.69 nm. También se detectan otros picos de difracción a mayores valores de ángulo 2θ que se asocian a diversos planos estructurales (Belver y col., 2012). Una vez que los compuestos inorgánicos se ha incorporado a la estructura, el pico correspondiente a la reflexión 001 reduce total o parcialmente su intensidad y aparece un pico a valores menores de 2θ, concretamente a 4,4 grados que corresponde a una distancia basal de 2,00 nm. Puede detectarse también un pico muy ancho centrado en 7,1 grados 2θ (1,24 nm) que podría corresponder a un segundo orden de difracción asociado al plano (002). Los desplazamientos de los picos a menores valores de ángulo 2θ corresponden a valores de distancia entre láminas mayores que el que presentaban inicialmente, es decir a un mayor espaciado entre las láminas de la arcilla de partida. El pico de difracción centrado en 20 grados 2θ se mantiene presente e inalterado, como corresponde a un pico asociado a planos de la estructura del silicato. El hecho de que los picos asociados a las reflexiones 001 se desplace puede atribuirse a la incorporación del precursor inorgánico en el espacio interlaminar (Ruiz-Hitzky y Aranda, 2014). La incorporación de nanopartículas de TiO<sub>2</sub> podría ser la causa de un desorden en el apilamiento de las láminas elementales del filosilicato dando lugar a unas estructuras del tipo de *castillo de naipes*. Una vez

calcinado el sistema no se detecta en el difractograma de DRX una reflexión bien definida, sino una dispersión centrada en 5,6 grados  $2\theta$  (1,57 nm) de poca intensidad, apuntando a un elevado grado de desorden en el apilamiento de las láminas propias de la arcilla como apuntaba la imagen de FE-SEM. Este hecho está también apoyado por el considerable aumento del valor de BET en la nanoarquitectura sintetizada respecto a la arcilla de partida como se apuntará posteriormente. Por otro lado, mediante difracción de rayos X se puede detectar también la presencia de la fase cristalina del óxido de titanio asociada a anatasa con un máximo de difracción centrado en 25,5 en valores de  $2\theta$  (Wang y Ying, 1999). Para obtener el difractograma se ha calcinado separadamente el gel, sin arcilla, a 425°C, ya que a temperaturas más elevadas (500°C) se observa la aparición de otras fases del óxido del titanio, concretamente rutilo, que no es deseable para su uso en procesos catalíticos. En el difractograma de la muestra montmorillonita/TiO<sub>2</sub> puede observarse a su vez la ausencia de picos asociados a la fase rutilo (Cheng y col., 1995).

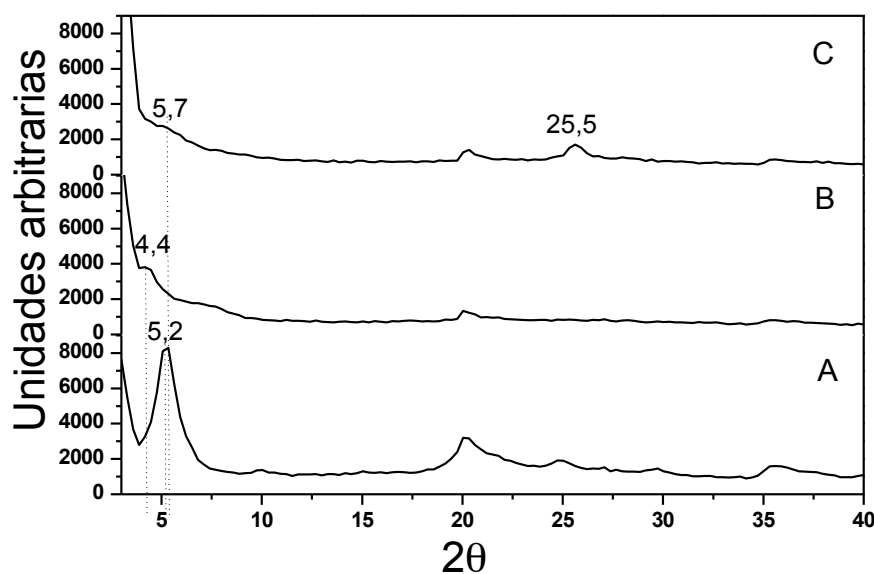


Figura 3.4. Diagramas de DRX de la arcilla de partida Cloisite 30B (A), la organoheteroestructura intermedia (organomontmorillonita/TiO<sub>2</sub>) (B) y la heteroestructura final obtenida a partir de la incorporación de NPs de TiO<sub>2</sub> empleando isopropóxido de titanio como precursor.

En el caso de los materiales derivados de sepiolita los análisis de difracción de rayos X, ofrecen información acerca de la formación de la fase cristalina del dióxido de

titanio (anatasa) y conservación de la estructura cristalina del silicato en todo el proceso (Aranda y col., 2008). En la heteroestructura calcinada se hace evidente que la única variación respecto a la organoarcilla de partida (Pangel B, Figura 3.5) es la presencia de un pico de difracción centrado en 25,5 grados de  $2\theta$  (0,34 nm) asociado a la fase anatasa (Wang y Ying, 1999). La estructura de la sepiolita no permite procesos de intercalación o de deslaminación y pequeñas variaciones en el pico (001) detectado a 1,19 nm se deben al hundimiento (*folding*) de la estructura que se produce como consecuencia del tratamiento térmico que conlleva ciertos cambios estructurales (Serna y col., 1975). La pérdida de intensidad del pico (001) se debe principalmente a un factor de dilución al incorporar una nueva fase cristalina a relación ponderal 2:1.

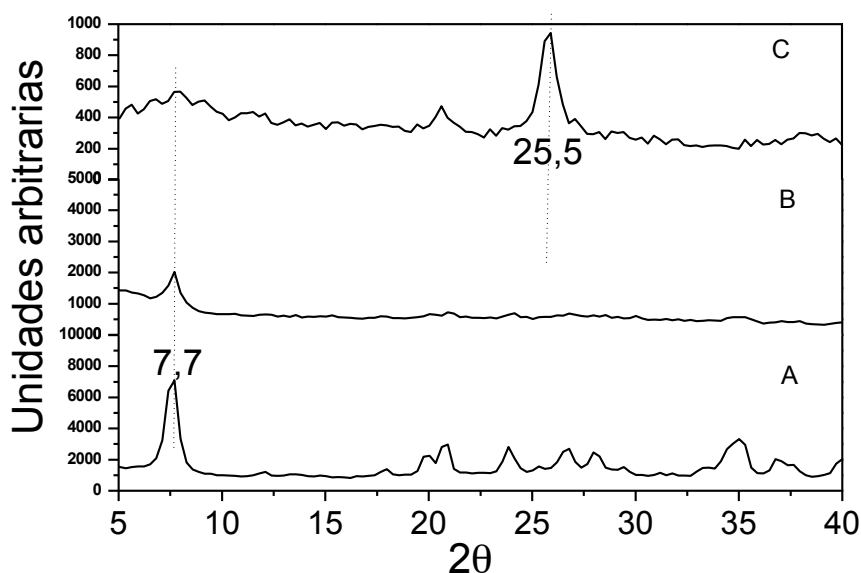


Figura 3.5. Diagramas de DRX de la arcilla de partida Pangel 20B (A), la organoheteroestructura intermedia (organo-sepiolita/TiO<sub>2</sub>) (B) y la heteroestructura final obtenida a partir de la incorporación de NPs de TiO<sub>2</sub> empleando isopropóxido de titanio como precursor

En la Figura 3.6 se muestran los espectros Raman obtenidos para valores de longitudes de onda entre 100 y 1000 cm<sup>-1</sup>, así como la relación de las bandas obtenidas con los modos de vibración simétricos de la estructura de anatasa cristalina. Los espectros muestran que la presencia de la fase anatasa del óxido de titanio en las nanoarquitecturas arcilla/anatasa (montorillonita y sepiolita). La más intensa banda detectada está centrada en 138 cm<sup>-1</sup> y se asocia al modo simétrico de

vibración  $E_g$  de cristales de anatasa con un ordenamiento estadístico (Ohsaka y col., 1978). Los modos menos intensos de  $E_g$ , así como los correspondientes a  $A_{1g}$  y  $B_{1g}$  son difíciles de detectar en las muestras derivadas de sepiolita, siendo apenas diferenciables del ruido de fondo del espectro en la muestra derivada de montmorillonita.

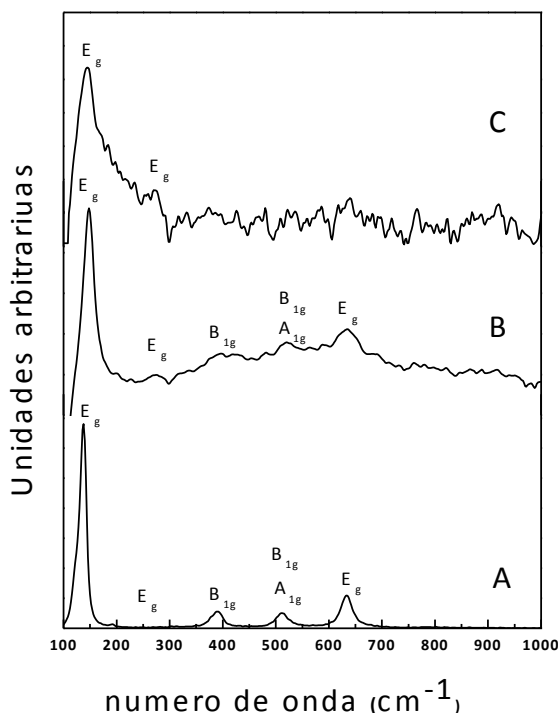


Figura 3.6- Espectros Raman de las muestras: anatasa (A), sepiolita/TiO<sub>2</sub> (B) y montmorillonita/TiO<sub>2</sub> (C).

Para analizar nanoarquitecturas sepiolita/TiO<sub>2</sub> parece conveniente un estudio mediante FT-IR a fin de obtener información sobre los grupos hidroxilos que presenta la sepiolita en superficie y las nanopartículas de óxido de titanio formado durante el proceso de síntesis. Estos grupos son muy abundantes en la superficie de la sepiolita debido a que su estructura cristalina determina la presencia de grupos -OH en los bordes de los bloques estructurales (Serratos, 1966). En la Figura 3.7 se recogen los espectros FTIR registrados entre 4000 y 2500 cm<sup>-1</sup> de la nanoarquitectura sepiolita/TiO<sub>2</sub>, así como de la organoarcilla Pangel B de partida. Los espectros se han obtenido en muestras sin KBr para visualizar cambios en la banda a 3720 cm<sup>-1</sup> correspondiente a las vibraciones de tensión del enlace O-H de los grupos Si-OH de la sepiolita. La modificación (desplazamiento) de esta banda informan sobre la interacción de este grupo con otras especies (Alvarez y col., 1985)

y son de interés para conocer el modo en que se han asociado las NPs de TiO<sub>2</sub> (Aranda y col., 2008). El espectro de la organoarcilla (Pangel B) presenta bandas en la zona entre 2850 y 2950 cm<sup>-1</sup> que corresponden a las vibraciones de los enlaces C-H de los compuestos orgánicos presentes en la organoarcilla (Figura 3.7). Es destacable también la existencia de una banda intensa asociada a la vibración de los grupos hidroxilo enlazados a los átomos de magnesio estructural que aparece a 3680 cm<sup>-1</sup> (Serratosa, 1966).

Por su parte la muestra final correspondiente a la nanoarquitectura sepiolita/TiO<sub>2</sub> deja de presentar bandas asociadas a las vibraciones  $\nu(\text{C-H})$  al eliminarse las cadenas alquílicas, puesto que los sólidos han sido previamente tratados a 500°C en atmósfera de oxígeno, por lo que los espectros FTIR corroboran la eliminación del compuesto orgánico. La banda asociada a Mg-OH se desplaza a valores ligeramente menores a los observados en los espectros de sepiolita de partida, probablemente debido a ligeros cambios en la estructura durante la etapa de calcinado. No obstante, puede asegurarse que durante el proceso de síntesis se preserva la integridad estructural de la arcilla, ya que estas ligeras variaciones en la banda se encuentran dentro del error experimental.

La banda asociada a la vibraciones de tensión de los O-H de los grupos silanoles que se presentan en la sepiolita pura a 3720 cm<sup>-1</sup> y no es detectable en el Pangel B, ya que aquí la sepiolita interacciona a través de los hidroxilos de superficie con los organocaciones y se desplaza a frecuencias de menor número de ondas. Este desplazamiento no es detectable debido al solapamiento entre la banda de los grupos O-H y la banda asignada a las vibraciones OH de las moléculas de agua del silicato (Serratosa, 1966). Una vez generada la heteroestructura sepiolita/TiO<sub>2</sub>, la banda perturbada poco intensa a 3718 cm<sup>-1</sup> puede asignarse a Si-OH probablemente en interacción con las NPs de TiO<sub>2</sub>.

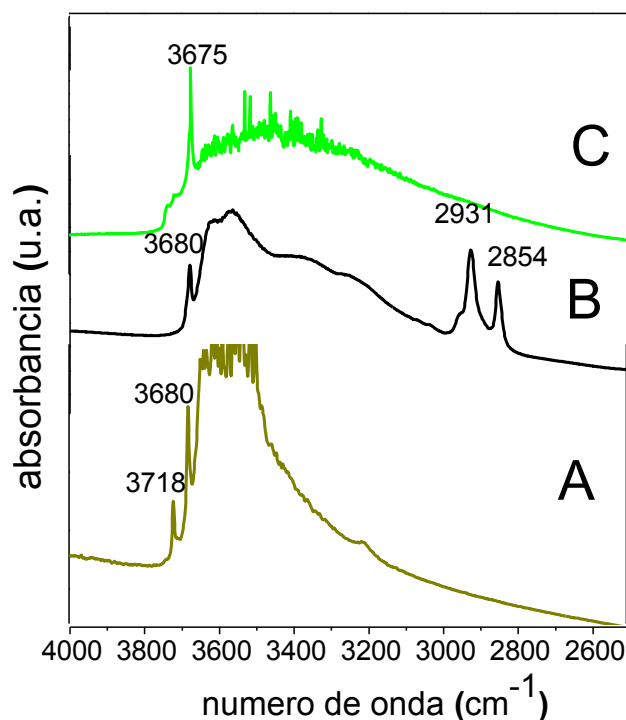


Figura 3.7. Espectros FTIR en la región de 4000 a 2500 cm<sup>-1</sup> de sepiolita (A), Pangel 20B (B) y de la nanoarquitectura sepiolita/TiO<sub>2</sub>

Como ya se ha indicado se trata de incorporar metales nobles (Pd/Pt) en las nanoarquitecturas arcilla/anatasa mediante dos estrategias recogidas en la Figura 3.1.

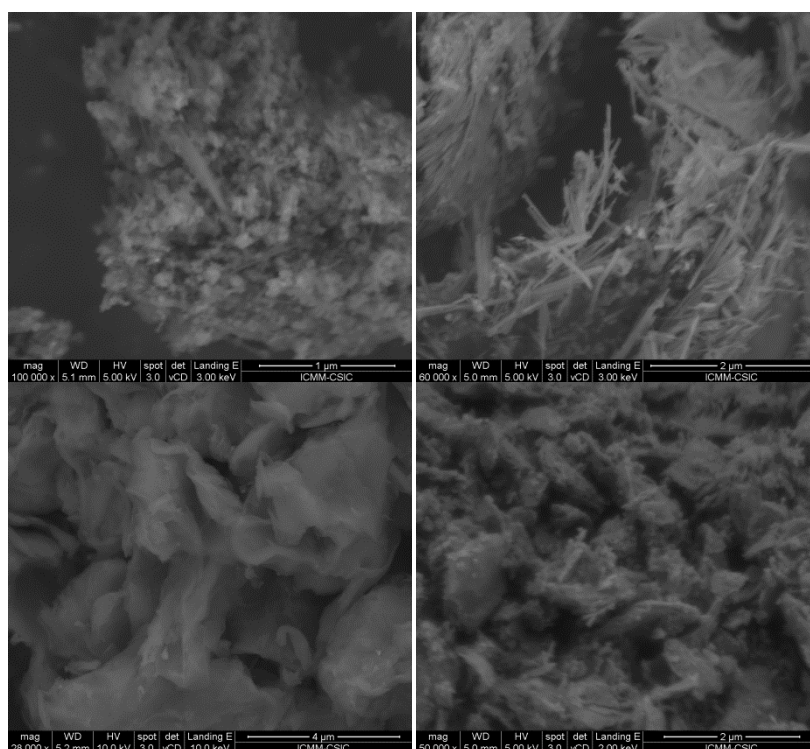
Una primera vía consistente en la introducción de los precursores de las nanopartículas metálicas en el medio de síntesis de la nanoarquitectura, a través de precursores organofílicos, como son los correspondientes acetilacetonatos del catión metálico (método sol-gel). A través de esta aproximación se espera una distribución estadística de las nanopartículas en toda la nanoarquitectura sintetizada. La segunda vía diseñada consiste en el decorado de las muestras arcilla/anatasa previamente formadas. Se incorporan las NPs metálicas a partir de los correspondientes cloruros del metal mediante un proceso de fotodeposición utilizando una lámpara UV-vis (método de fotodeposición) (Hidalgo y col., 2011). Mediante esta aproximación se espera la deposición preferencial de las NPs metálicas sobre las NPs previamente generadas del semiconductor, anatasa. Se admite que catalizadores en los que se anclan NPs de metales nobles reportan beneficios al semiconductor en términos de acoplamiento plasmón-excitón (Chen y col., 2011).



Para verificar la viabilidad de la síntesis de las nanoarquitecturas basadas en arcilla/TiO<sub>2</sub>-metal noble mediante el método sol-gel (SG) se aplican las mismas técnicas de caracterización que las ya empleadas en la caracterización de las heteroestructuras arcilla/TiO<sub>2</sub>. En las imágenes de microscopía electrónica FE-SEM (Figura 3.8) se pueden apreciar fibras de sepiolita asociadas a NPs tanto en la muestra sintetizada en presencia de Pd como en la que se sintetiza en presencia de Pt. Por su parte en las nanoarquitecturas derivadas del silicato laminar se aprecia un claro aspecto esponjoso que apunta hacia una estructura tipo “*castillo de naipes*”, más evidente en la heteroestructura formada con Pd que en la sintetizada acompañada del precursor de Pt.

Las nanoarquitecturas decoradas mediante el método de fotodeposición (FD) fueron analizadas mediante FE-SEM sin apreciar diferencias significativas con respecto a sus equivalentes preparadas mediante procesos sol-gel (SG), anteriormente descritas.

Un estudio semicuantitativo de la composición elemental que presenta cada una de las heteroestructuras mediante EDX permite estimar que la cantidad incorporada en ambos metales nobles se encuentra en torno al 2% para el método sol-gel y del 1,5% para las arquitecturas decoradas mediante fotodeposición.



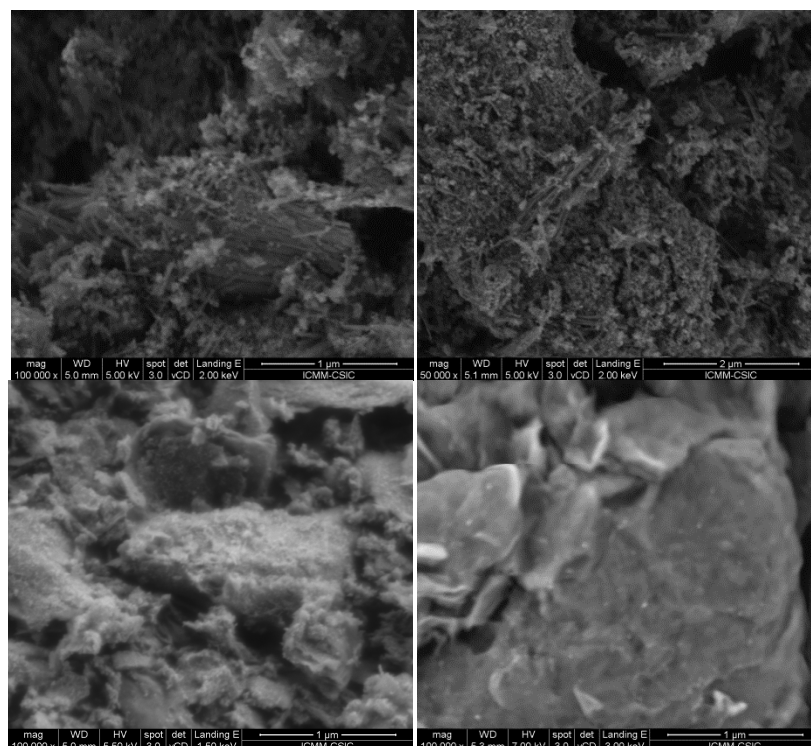


Figura 3.8. Imágenes FE-SEM de las nanoarquitecturas de sepiolita con TiO<sub>2</sub> decoradas con metales nobles (Pd/Pt) sintetizadas por el método sol-gel (SG) y por fotodeposición (FD): A) Pd-sepiolita/TiO<sub>2</sub> (SG), B) Pt-sepiolita/TiO<sub>2</sub> (SG), C) Pd-montmorillonita/TiO<sub>2</sub> (SG), D) Pt-montmorillonita/TiO<sub>2</sub> (SG), E) Pd-sepiolita /TiO<sub>2</sub> (FD), F) Pt-sepiolita/TiO<sub>2</sub> (FD), G) Pd-montmorillonita/TiO<sub>2</sub> (FD)y H) Pt-montmorillonita/TiO<sub>2</sub> (FD).

El seguimiento del proceso de síntesis mediante DRX de las muestras basadas en montmorillonita donde se ha incorporado tanto Pd como Pt (Figura 3.10) a partir del acetilacetato de dichos metales, se muestra un comportamiento similar al encontrado en las muestras precursoras montmorillonita/TiO<sub>2</sub>. Al calcinar las organoheteroestructuras intermedias no se detectan en el difractograma de DRX reflexiones bien definidas, sino un macizo de difracción centrado a 5,6 grados (1,57 nm) de poca intensidad, apuntando a un mayor grado de desordenación, como ocurría en el caso del precursor montmorillonita/TiO<sub>2</sub>. Las nanoarquitecturas obtenidas al incorporar metales nobles por el método sol-gel forman estructuras tipo *castillo de naipes* análogos a los obtenidos en la nanoarquitectura montmorillonita/TiO<sub>2</sub>.

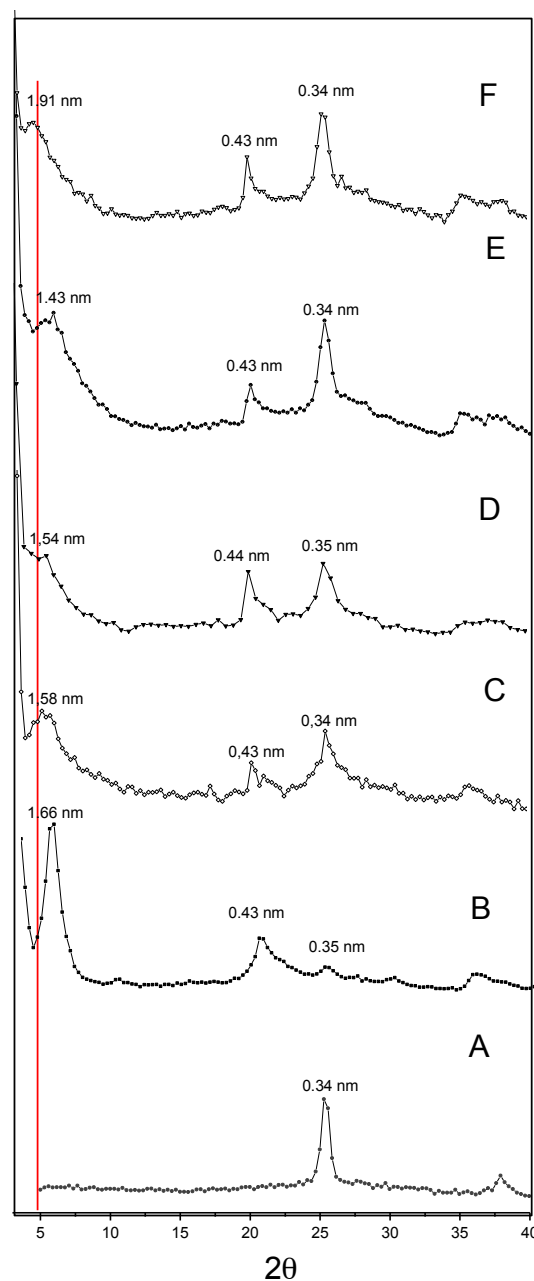


Figura 3.10. Difractogramas de DRX de las muestras montmorillonita/TiO<sub>2</sub> a las que se les ha incorporado Pd o Pt. Anatasa (A), Cloisite 30B (B), Pd-montmorillonita/TiO<sub>2</sub> (SG) (C), Pt-montmorillonita/TiO<sub>2</sub> (SG) (D), Pd-montmorillonita/TiO<sub>2</sub> (FD) (E) y Pt-montmorillonita/TiO<sub>2</sub> (FD) (F).

Los diagramas DRX de las nanoarquitecturas basadas en sepiolita corroboran la integridad cristalina de la arcilla tras el proceso, no observándose variación del pico centrado en 7,7 grados en  $2\theta$ . En todas las muestras se detecta el pico centrado en 25,5 grados  $2\theta$  (0,34 nm) relacionado con la formación de la fase anatasa durante el proceso de síntesis (Wang y Ying, 1999) (Figura 3.9).

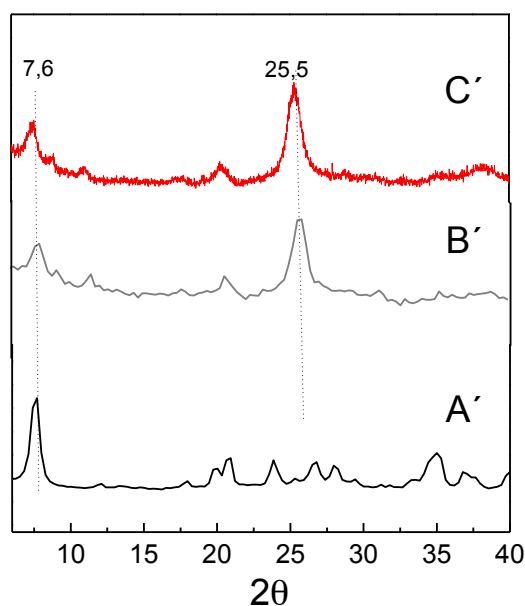


Figura 3.9. Difractogramas de DRX de las muestras sepiolita/TiO<sub>2</sub> a las que se les ha incorporado Pd o Pt. Sepiolita (A'), Pd-montmorillonita/TiO<sub>2</sub> (SG) (B') y Pt-sepiolita/TiO<sub>2</sub> (SG) (C').

La presencia de anatasa es evaluada de nuevo, al igual que en las muestras arcilla/anatasa, mediante espectroscopía Raman (Figura 3.11). Los espectros obtenidos para valores de longitudes de onda entre 100 y 1000 cm<sup>-1</sup> de las nanoarquitecturas que contienen metales nobles (Pd/Pt) incorporados tanto por el método sol-gel como por el método de fotodeposición, presentan una banda centrada en 138 cm<sup>-1</sup> que se asocia con la banda E<sub>1g</sub> de la fase anatasa del óxido de titanio (Ohsaka y col., 1978). Los modos menos intensos de esta fase cristalina no son diferenciables del ruido de fondo obtenido en las medidas. La presencia de esta banda en el espectro Raman de las muestras obtenidas por SG confirma la presencia de anatasa, ya detectada en DRX. Al detectarse la banda E<sub>1g</sub> en las muestras decoradas por el método FD se comprueba que las muestras arcilla/TiO<sub>2</sub> no han sufrido la pérdida de las NPs de anatasa durante el proceso de decorado con las NPs metálicas, tal y como apuntaban previamente las imágenes de SEM.

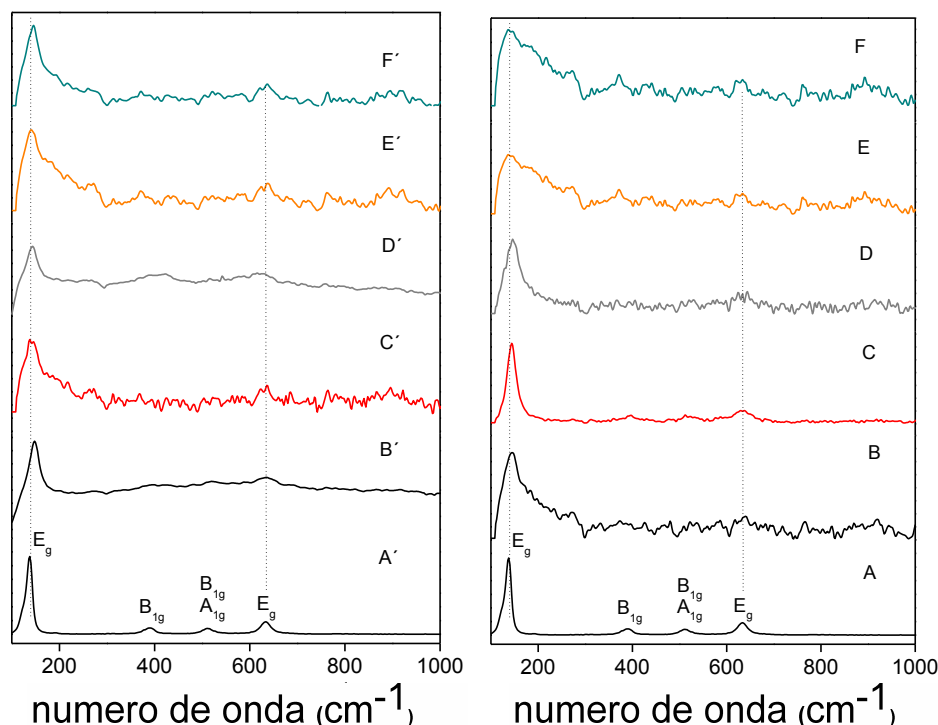


Figura 3.11. Espectros Raman de las nanoarquitecturas arcilla/anatasa a las que se les ha incorporado metales nobles mediante el método sol-gel (SG) ó mediante el método de fotodeposición (FD). Anatasa (A,A'), montmorillonita/TiO<sub>2</sub> (B), Pd-montmorillonita/TiO<sub>2</sub> (SG) (C), Pt-montmorillonita/TiO<sub>2</sub> (SG) (D), Pd-montmorillonita/TiO<sub>2</sub> (FD) (E) y Pt-montmorillonita/TiO<sub>2</sub> (FD) (F). sepiolita/TiO<sub>2</sub> (B'), Pd-sepiolita/TiO<sub>2</sub> (SG) (C'), Pt-sepiolita/TiO<sub>2</sub> (SG) (D'), Pd-sepiolita/TiO<sub>2</sub> (FD) (E') y Pt-sepiolita/TiO<sub>2</sub> (FD) (F')

Tratando de profundizar en la caracterización de las nuevas nanoarquitecturas sintetizadas, se realiza un estudio mediante FT-IR a fin de obtener información sobre los grupos hidroxilos superficiales de la sepiolita, así como sobre las nanopartículas de anatasa y de metales nobles. En la Figura 3.12 se recogen los espectros FTIR entre 4000 y 2500 cm<sup>-1</sup> de las muestras sepiolita/TiO<sub>2</sub> a las que se les ha incorporado Pd o Pt mediante el método sol-gel (SG) o mediante el método de fotodeposición (FD). Estas nanoarquitecturas presentan un comportamiento prácticamente análogo al observado en la heteroestructura precursora sepiolita/TiO<sub>2</sub>.

Las muestras sintetizadas mediante el método sol-gel o por fotodeposición no presentan bandas asociadas a las vibraciones  $\nu(\text{C-H})$ , ya que las cadenas alquílicas se eliminan por el tratamiento térmico, como ocurre en las anteriores muestras

precursora sepiolita/TiO<sub>2</sub>. La banda asociada a  $\nu(\text{O-H})$  enlazado a Mg prácticamente permanece inalterada en su posición por lo que se comprueba la estabilidad estructural de la sepiolita. La banda asociada a la vibración de los enlaces O-H de los grupos silanoles sufre un desplazamiento a valores algo menores (3715-3717 cm<sup>-1</sup>) en todas las muestras tanto depositadas por SG como por FD, no estando claro si este desplazamiento está relacionado con interacciones de las NPs con dichos grupos hidroxilos. Se detectan de nuevo frecuencias cercanas a 3735 cm<sup>-1</sup> en las arquitecturas sintetizadas por SG que pasan a ser hombros difusos en las muestras decoradas por FD.

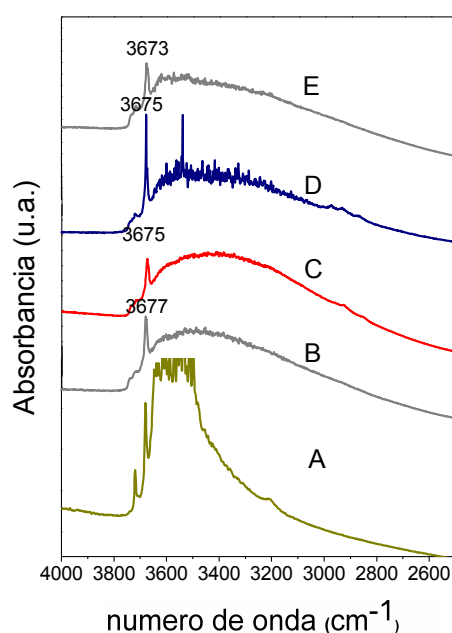


Figura 3.12. Espectro de infrarrojo recolectados mediante FT-IR de las muestras sepiolita/TiO<sub>2</sub> a las que se les ha incorporado Pd o Pt mediante el método sol-gel (SG) o mediante el método de fotodeposición (FD). Sepiolita (A), Pd-sepiolita TiO<sub>2</sub> (SG) (B), Pt-sepiolita TiO<sub>2</sub> (SG) (C), Pd-sepiolita/TiO<sub>2</sub> (FD) (D) y Pt-sepiolita/TiO<sub>2</sub> (FD) (E).

Las muestras sintetizadas tanto por el método sol-gel como por el método de fotodeposición no presentan diferencias significativas respecto a sus precursores sepiolita/TiO<sub>2</sub> y montmorillonita/TiO<sub>2</sub>, y por tanto presentan características muy similares a las nanoarquitecturas reportadas por Manova (Manova y col., 2010) y Aranda (Aranda y col., 2008) a excepción, evidentemente, de la incorporación en nuestro caso de las nanopartículas de metales nobles. Este tipo de nanoarquitecturas presentan una elevada área específica superficial (Aranda y Ruiz-Hitzky, 2014), así

que a fin de profundizar en la caracterización textural de las distintas nanoarquitecturas aquí preparadas, la determinación de la porosidad ha sido realizada a partir de las isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno (Figura 3.13). Los valores calculados para las correspondientes superficies específicas, sus superficies externas y volúmenes de microporo se muestran en la Tabla 3.1.

Tabla 3.1.- Valores de superficie específica  $S_0$  (BET), área externa ( $S_{ext}$ ) y volumen de microporo ( $V_{mic}$ ) de las nanoarquitecturas sintetizadas

<b>Muestra</b>	<b><math>S_0</math> (BET) (m<sup>2</sup>/g)</b>	<b><math>S_{ext}</math> (m<sup>2</sup>/g)</b>	<b><math>V_{mic}</math> (cm<sup>3</sup>/g)</b>
sepiolita/TiO <sub>2</sub>	141	140	-
Pd-sepiolita/TiO <sub>2</sub> (SG)	153	150	-
Pt-sepiolita/TiO <sub>2</sub> (SG)	165	165	-
Pd-sepiolita/TiO <sub>2</sub> (FD)	172	162	0,0041
Pt-sepiolita/TiO <sub>2</sub> (FD)	156	156	-
montmorillonita/TiO <sub>2</sub>	260	114	0,0660
Pd-montmorillonita/TiO <sub>2</sub> (SG)	222	69	0,0700
Pt-montmorillonita/TiO <sub>2</sub> (SG)	222	84	0,0627
Pd-montmorillonita/TiO <sub>2</sub> (FD)	205	110	0,0464
Pt- montmorillonita/TiO <sub>2</sub> (FD)	239	78	0,0752

Las heteroestructuras derivadas de la sepiolita presentan una isoterma tipo IV, según la clasificación de Boer, con un ciclo de histéresis tipo H3 (De Boer y col., 1958; Sing y col., 1985). Esta tendencia en isothermas de adsorción de nitrógeno puede asociarse a la presencia de poros que tienen diversas formas y tamaños en el rango de mesoporos y macroporos. Esta porosidad tan desordenada se genera en este sistema como consecuencia de una compactación de las fibras de sepiolita que dejan huecos libres tanto en el interior de los ovillos como en la asociación entre ellos. En ninguna de las nanoarquitecturas basadas en sepiolita se observa la microporosidad característica de la sepiolita pura, de hecho presentan una casi total ausencia de

microporos. Este hecho puede deberse a que los poros que contenía la sepiolita de partida han sido bien taponados al enlazarse nanopartículas a su superficie. Es conocido, además, que al someter la sepiolita a un tratamiento térmico pueden darse cambios estructurales denominados de hundimiento de estructura (*folding*) que implican un giro de las fibras (Serna y col., 1975) y el cierre de los túneles estructurales. Esto conlleva la disminución de la superficie externa de 320 m<sup>2</sup>/g a 123 m<sup>2</sup>/g y el descenso del volumen de microporo de 0,05 a 0,0057 cm<sup>3</sup>/g (Belver y col., 2013). Las nanoarquitecturas resultantes tienen un valor de superficie externa de 153 m<sup>2</sup>/g para las muestras que contienen Pd y 165 m<sup>2</sup>/g si se incorpora Pt mediante el método sol-gel. Esta superficie externa puede estar asociada en parte a las NPs que se asocian a la fibra y que generan nuevos poros. La presencia de los macro- y mesoporos propios de la aglomeración de las fibras elementales de sepiolita dificulta el estudio de la posible mesoporosidad adicionalmente aportada por el recubrimiento de nanopartículas.

En el caso de las nanoarquitecturas donde se incorpora Pd a la estructura mediante métodos de fotodeposición, la superficie externa de la nanoarquitectura aumenta del valor calculado en el precursor sepiolita/TiO<sub>2</sub> de 141 m<sup>2</sup>/g hasta 172 m<sup>2</sup>/g. Curiosamente se observa además un desarrollo de la microporosidad, tal vez producida por pequeños poros formados entre nanopartículas de Pd próximas. Esta formación de microporosidad, sin embargo no se observa cuando se incorporan NPs de Pt con el mismo método de fotodeposición. En estas muestras aumenta la superficie específica con respecto a sus análogas sin decorar de 141 m<sup>2</sup>/g para el precursor sepiolita/TiO<sub>2</sub> a 156 m<sup>2</sup>/g para la muestra recubierta de Pt, pero en este caso el aumento afecta especialmente al área externa. Una posible explicación es que las NPs de Pt fotodepositadas se asocian a la superficie de las NPs de TiO<sub>2</sub> desagregadas, sumando su contribución a la propia superficie externa de la nanoarquitectura.



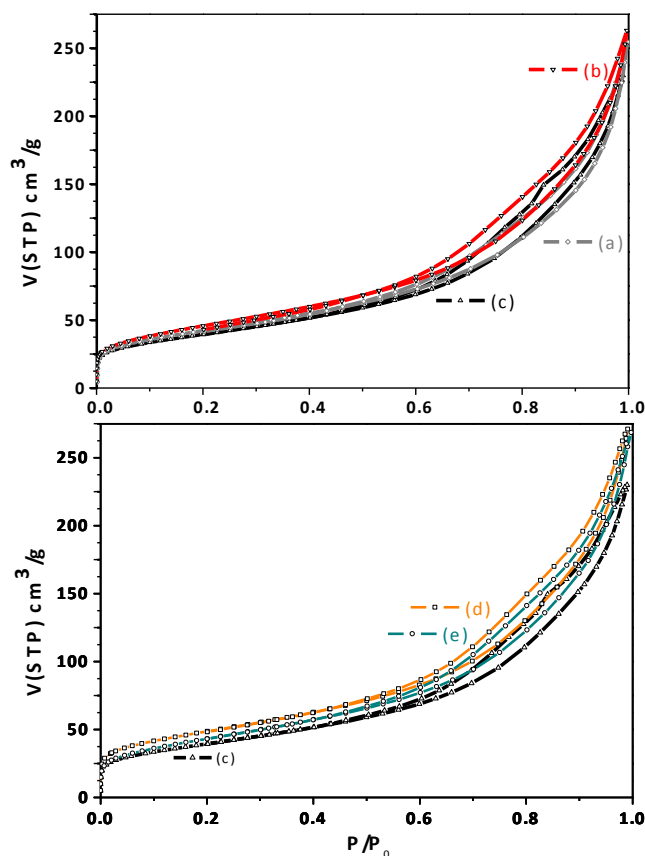


Figura 3.13. Isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno de las nanoarquitecturas Pd-sepiolita/TiO<sub>2</sub> (SG) (a), Pt-sepiolita/TiO<sub>2</sub> (SG) (b), sepiolita/TiO<sub>2</sub> (c), Pd-sepiolita/TiO<sub>2</sub> (FD) (d) y Pt-sepiolita/TiO<sub>2</sub> (FD) (e)

En cuanto a las muestras preparadas a partir de la arcilla laminar (Figura 3.14) se pueden clasificar como isothermas tipo IV con un ciclo de histéresis tipo H4 (De Boer y col., 1958; Sing y col., 1985). Este tipo de ciclos de histéresis tipo H4 se asocian a la presencia de poros tipo rendija, que son característicos de compuestos laminares. Los ciclos se cierran de forma abrupta durante el proceso de desorción, sobre todo en las muestras en las que se han incorporado metales nobles durante la formación de las NPs de titanio (método sol-gel). Este fenómeno puede ser debido a un estrechamiento de los cuellos de los poros, generando estructuras de poro tipo *cuello de botella*. Por otro lado, la afinidad adsorbente-adsorbato es alta y característica de isothermas tipo I para valores bajos de presiones relativas. Los valores obtenidos en términos de superficie específica en las heteroestructuras montmorillonita/TiO<sub>2</sub> son muy altos (260 m<sup>2</sup>/g) en comparación con los valores que presenta la arcilla al ser tratada térmicamente (11 m<sup>2</sup>/g). Esto se debe al fenómeno de deslaminación, dejando

un sistema que permite fluir al nitrógeno fácilmente entre las láminas, al menos parcialmente, exfoliadas y separadas por las NPs de TiO<sub>2</sub>. El volumen total de microporo se mantiene casi constante respecto a la arcilla de partida calcinada (0,0070cm<sup>3</sup>/g, Belver y col., 2012), por lo que la diferencia fundamental entre ambos valores de superficie específica BET debe estar asociada a un aumento de la superficie externa. De hecho, el mayor valor de superficie se puede deber a una organización de las láminas elementales como un *castillo de naipes*, contribuyendo como una porosidad adicional la presencia de las NPs de TiO<sub>2</sub> que al formarse dan lugar a mesoporos. De nuevo, este hecho es difícil de probar en estos sistemas debido a la existencia de una porosidad propia aportada por la disposición de las láminas de silicato.

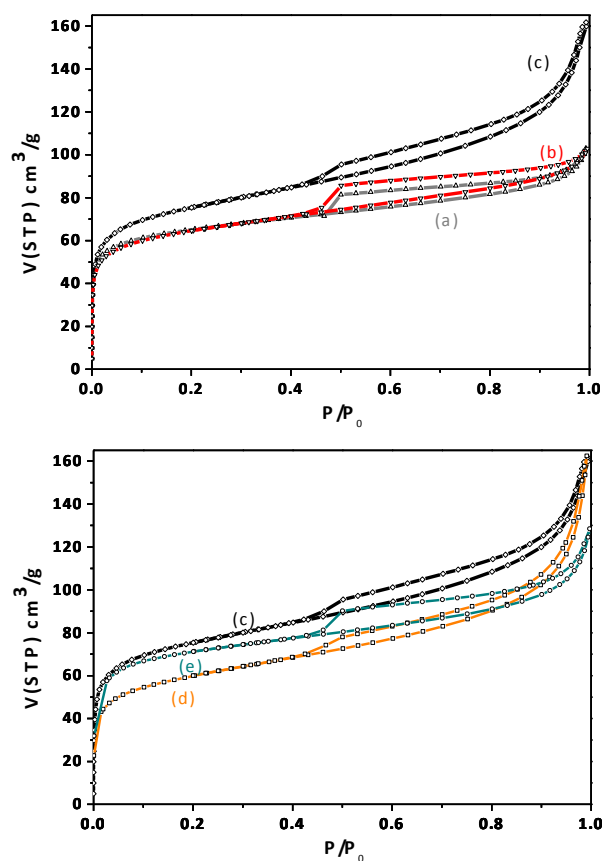


Figura 3.14. Isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno de las nanoarquitecturas Pd-montmorillonita/TiO<sub>2</sub> (SG) (a), Pt- montmorillonita/TiO<sub>2</sub> (SG) (b), montmorillonita/TiO<sub>2</sub> (c), Pd- montmorillonita/TiO<sub>2</sub> (FD) (d) y Pt- montmorillonita /TiO<sub>2</sub> (FD) (e)

De igual manera, las isothermas obtenidas en las muestras decoradas con Pd mediante fotodeposición la superficie específica desciende a 205 m<sup>2</sup>/g al igual que lo hace su

volumen de microporo (de 0,0660 en montmorillonita/TiO<sub>2</sub> a 0,0464 cm<sup>3</sup>/g). Esto se puede explicar asumiendo que las NPs introducidas taponan los poros que dan acceso a las regiones entre láminas desordenadas del silicato limitando por tanto el acceso a las moléculas de nitrógeno empleadas en la medida. Este resultado podría ser especialmente interesante si en estas nuevas nanoarquitecturas se hubieran generado poros de muy pequeño tamaño, que junto con la presencia de NPs de metales nobles podría ofrecer interés en procesos de retención de hidrógeno (Wang y col., 2008). Este mismo comportamiento se observa al introducir NPs de Pt por fotodeposición, en este caso la superficie específica descende de 260 m<sup>2</sup>/g en MNT/TiO<sub>2</sub> a 239 m<sup>2</sup>/g, en esta ocasión con un aumento en el volumen de microporo.

Los espectros de resonancia magnética nuclear (RMN) obtenidos para el núcleo Si<sup>29</sup> (Figura 3.15) una muestra de sepiolita muestran una señal en -87 ppm (Q<sup>2</sup>) asociada con los grupos T3, es decir grupos hidroxilo que contiene la arcilla en la superficie. Las señales a -92,7, -95,2 y -98,6 ppm (Q<sup>3</sup>) son típicas de Si (3SiOAl) estructural asociado con las 3 posiciones cristalográficas de la sepiolita mineral (Komarneni y col., 1986; Sanz, 2006). En el espectro de RMN obtenido en la muestra sepiolita/TiO<sub>2</sub> deja de ser detectable la señal a -87 ppm, por lo que se supone que las nanopartículas formadas están asociadas a los silanoles de la sepiolita, ya que esta señal está perturbada. Este resultado es acorde a lo apuntado en los resultados de FTIR. Los picos asociados a Si(3SiOAl) se desplazan ligeramente e incluso aparecen nuevos picos, pero su lectura correcta es difícil de obtener, salvo para la señal a -98.6 ppm correspondiente a los núcleos de silicios situados en los bordes de la sepiolita (Komarneni y col., 1986). Esto se podría deber a que los silicios de la superficie se ven alterados por la presencia de NPs de anatasa, no afectando a los átomos de Si localizados en el borde de la estructura. Al incorporar NPs metálicas en las nanoarquitecturas este evento se manifiesta de nuevo, tal vez en mayor extensión al incluir nuevas señales asociadas a las interacciones silicio-metal que dan lugar a una banda ancha entre -90 y -96.5 ppm que impide la lectura de las señales individuales que engloba la envolvente.

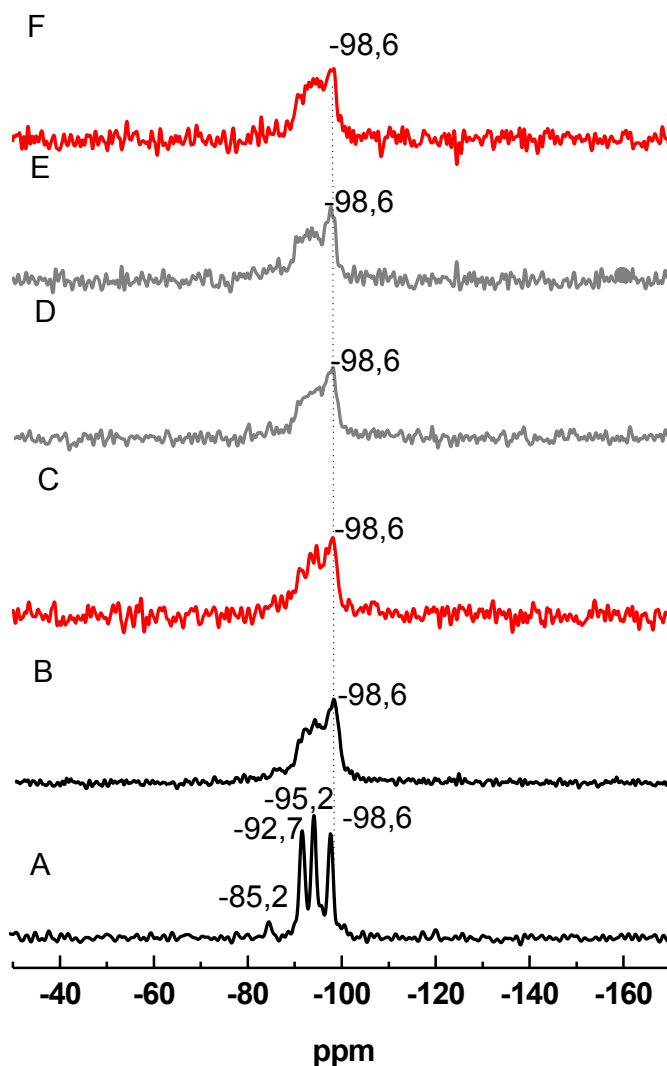
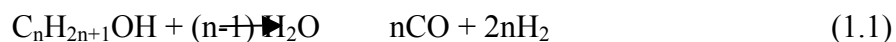


Figura 3.15. Espectros RMN obtenidos para el núcleo Si<sup>29</sup> en sepiolita (A) y las nanoarquitecturas sepiolita/TiO<sub>2</sub> (B), Pt-sepiolita/TiO<sub>2</sub> (SG) (C) Pd-sepiolita/TiO<sub>2</sub> (SG) (D), Pd-sepiolita/TiO<sub>2</sub> (FD) (E) y Pt-sepiolita/TiO<sub>2</sub> (FD) (F).

### 3.4. Actividad fotocatalítica

En este sentido, procesos fotocatalíticos que permiten la obtención de hidrógeno mediante fotoreformado de alcoholes (Ecuación 1.1) resultan de especial interés de cara a satisfacer las demandas energéticas de una sociedad en continuo crecimiento. Así, el uso de la energía en el futuro debe tener en cuenta la tecnología basada en hidrógeno como un vector idóneo para desarrollar una energía limpia en términos ambientales. Por tanto, hoy en día hay un interés creciente en la investigación de tecnologías asociadas a este vector de transporte energético. Estas investigaciones

están enfocadas tanto a la producción como a su futuro almacenamiento, transporte y liberación, así como a la obtención del máximo rendimiento en la conversión de la energía contenida en su enlace químico (Buchene y col., 1982; Casa-Lillo y col., 2002; Jordá-Beneyto y col., 2007; Murray y col., 2009; Suh y col., 2012).



Al comparar los resultados obtenidos en la producción de hidrógeno, se revela una mayor actividad en el caso de los materiales preparados a partir de sepiolita (Figura 3.16). Se observa que estos son más eficaces en términos de producción de H<sub>2</sub> en las muestras que incorporan NPs de Pt, alcanzando valores de producción de hidrógeno de 34 mmol h<sup>-1</sup> g<sup>-1</sup> en la nanoarquitectura Pt-sepiolita/TiO<sub>2</sub> preparadas por fotodeposición. Debe destacarse que las nanopartículas de Pt fotodepositadas sobre NPs de anatasa pura producen 5 mmol h<sup>-1</sup> g<sup>-1</sup> en un proceso análogo (Obregón y Colón, 2014) lo que apunta a un proceso más eficiente en el presente caso.

Una ventaja adicional es que los materiales que se presentan de esta manera facilitan la recuperación del catalizador mediante procesos sencillos como la filtración.

Al comparar los materiales preparados por ambos métodos de incorporación de NPs de Pd y Pt, se revela como un catalizador más eficaz el material obtenido mediante fotodeposición (FD), a pesar de presentar una menor superficie específica y de contener una menor cantidad de metal (1,5% en peso frente al 2% en peso) que las muestras sintetizadas por SG, por lo que el efecto de dispersión y tamaño de las NPs parece ser determinante en la eficacia de las muestras en esta aplicación. Los resultados para las nanoarquitecturas que contienen NPs de Pd muestran una menor conversión que las muestras que contienen NPs de Pt (10 mmol h<sup>-1</sup> g<sup>-1</sup>) en el caso de la muestra preparada por el método SG frente a la mitad para la misma muestra preparada por el método FD, a pesar de que el catalizador sintetizado por FD es el que cuenta con mayor área específica de toda la serie basada en sepiolita. Por ello, este comportamiento sugiere que en el proceso de fotorreformado de metanol para la producción de H<sub>2</sub> el área del catalizador no es directamente proporcional a su eficacia.

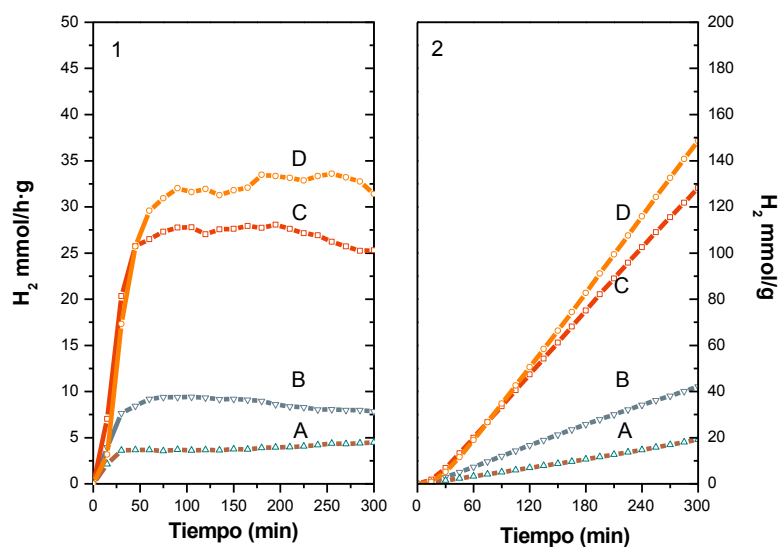


Figura 3.16 Evolución de la producción de hidrógeno para las nanoarquitecturas Pd-sepiolita/TiO<sub>2</sub> (FD) (A), Pd-sepiolita/TiO<sub>2</sub> (SG) (B), Pt-sepiolita/TiO<sub>2</sub> (SG) (C) y Pt-sepiolita/TiO<sub>2</sub> (FD) (D). 1) Velocidad de reacción y 2) Evolución de hidrógeno con el tiempo.

En cuanto a muestras basadas en montmorillonita (Figura 3.17) se observan resultados con valores de actividad fotocatalítica más modestos en términos de producción de hidrógeno en comparación con las muestras basadas en sepiolita. En este caso los valores más altos en producción de H<sub>2</sub> se obtienen con los materiales en los que las NPs de metal noble se incorporan junto a las NPs de TiO<sub>2</sub>. En este caso, el factor de área disponible de catalizador sí parece relevante para la actividad fotocatalítica de estos materiales. No obstante, los valores obtenidos en producción de H<sub>2</sub> no muestran una relación lineal entre la producción de hidrógeno y las diferencias entre las áreas superficiales, sino que parecen depender de la mayor cantidad de metal incorporada en las muestras sintetizadas por el método sol-gel.

En todos los ensayos de catálisis realizados la velocidad de reacción muestra valores estables durante el tiempo de la reacción indicando la estabilidad de estos materiales como catalizadores en la producción de hidrógeno mediante fotoreformado de etanol. Se debe destacar también que las velocidades de producción de hidrógeno que se han registrado en estos ensayos son de especial interés y abren un nuevo campo de estudio para la aplicación de estas nanoarquitecturas tipo metal-arcilla/anatasa como catalizadores en reacciones de interés en la obtención de energía limpia, así como en

otros procesos industriales. Deberían estudiarse procesos de selectividad asociada a la actividad catalítica de las muestras aquí preparadas.

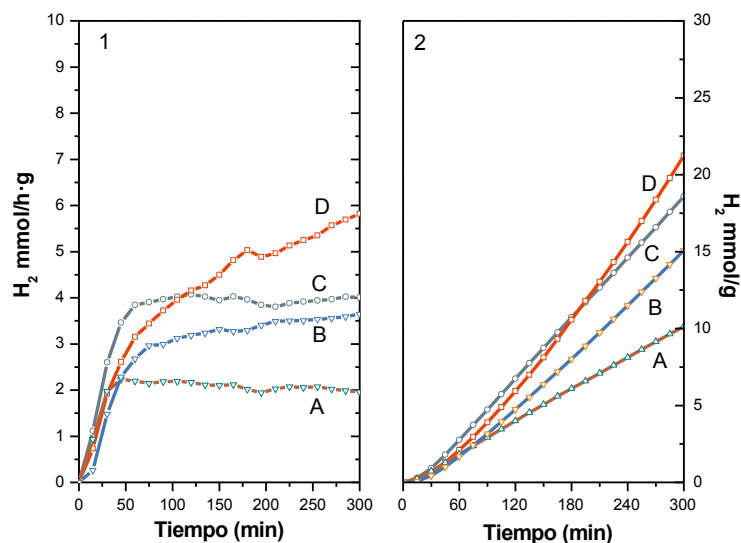


Figura 3.17. Evolución de la producción de hidrógeno con el tiempo para las nanoarquitecturas Pd-montmorillonita/TiO<sub>2</sub> (FD) (A), Pt-montmorillonita/TiO<sub>2</sub> (FD) (B), Pd-montmorillonita/TiO<sub>2</sub> (SG) (C) y Pt-montmorillonita/TiO<sub>2</sub> (SG) (D).

A la vista de que el método de incorporación de las NPs metálicas parece muy relevante en la aplicación de estas nanoarquitecturas, se han observado por TEM (Figura 3.18) diferentes muestras de las nanoarquitecturas que contienen Pt. Se han considerado tanto las muestras que han incorporado Pt durante la formación de las NPs de TiO<sub>2</sub> (método SG), como las introducidas por fotodeposición (FD), a fin de identificar posibles diferencias entre ambos métodos de incorporación del metal. Las nanoarquitecturas Pt-sepiolita/TiO<sub>2</sub> preparadas por SG presentan puntos oscuros, indicando elevada densidad electrónica y que se pueden asociar a las NPs de los metales pesados. Estos puntos son de mayor tamaño que los observados en las muestras equivalentes preparadas por fotodeposición. En este caso se observa que las NPs metálicas se encuentran más dispersas en el material, como ya se apuntaba en la interpretación de las correspondientes isothermas de adsorción de nitrógeno. En el caso de las muestras correspondientes a las nanoarquitecturas basadas en montmorillonita se detecta la presencia de material incorporado en la superficie de la arcilla. En las imágenes correspondientes a las muestras Pt-montmorillonita/TiO<sub>2</sub> se repite la tendencia de las muestras sintetizadas mediante FD y estas

nanoarquitecturas presentan NPs de metal noble más dispersas y de menor tamaño que cuando la preparación se realiza por el método SG.

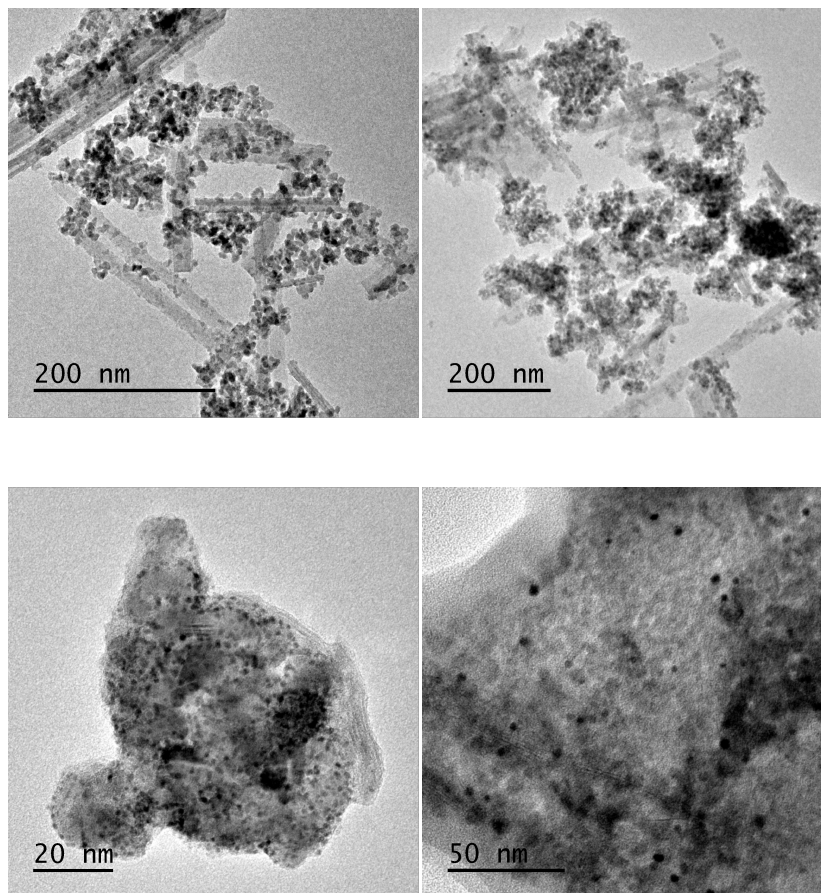


Figura 15. Imágenes de TEM de las nanoarquitecturas A) Pt-sepiolita/TiO<sub>2</sub> (FD), B) Pt-sepiolita/TiO<sub>2</sub> (SG) C) Pt-montmorillonita/TiO<sub>2</sub>(FD) y D) Pt-montmorillonita/TiO<sub>2</sub> (SG)

### 3.5 Conclusiones

Se han ensayado con éxito dos vías de incorporación de NPs de metales nobles. La primera, consiste en la incorporación de los precursores de las NPs de metales nobles a la correspondiente interfase híbrida, mientras que la otra vía se basa en un post-tratamiento de fotodeposición sobre las nanoarquitecturas arcilla/TiO<sub>2</sub> ya consolidadas. Esta última vía presenta un ensamblado preferencial de las NPs de metales nobles formadas sobre las NPs de TiO<sub>2</sub>.



Las nanoarquitecturas obtenidas son fotocatalizadores activos en la producción de hidrógeno a través del fotorreformado de metanol, siendo la más eficiente la basada en el sistema sepiolita/TiO<sub>2</sub> decorada con NPs de Pt fotodepositadas.



## **Capítulo 4. Recubrimientos mesoporosos sobre sustratos silícicos por generación de nanopartículas a partir de alcóxidos de silicio o titanio.**

En el presente Capítulo se presenta una primera parte (#4.1) relacionada con la preparación de materiales nanoestructurados a partir de una metodología basada en recubrimientos de  $\text{TiO}_2$  en un soporte silícico continuo, como es una oblea de silicio. Este estudio tiene por finalidad: corroborar que la estrategia utilizada en el Capítulo anterior para formar nanoarquitecturas funcionales derivadas de arcillas, puede ser aquí aplicada para generar recubrimientos mesoestructurados funcionales, empleando una nueva aproximación *bottom-up* como alternativa a otras que se utilizan habitualmente (Shi y col. 2011, Ren y col. 2012).

Una vez conocida la viabilidad de esta estrategia, en una segunda parte de este Capítulo (#4.2) se aplican estas metodologías a otro tipo de soportes silícicos y de diferente morfología, como son distintos tipos de fibra de vidrio. Así se han generado recubrimientos de NPs de  $\text{SiO}_2$  o de  $\text{TiO}_2$  sobre fibra de vidrio tipo E. Además, se ha extendido el estudio a microfibras de borosilicato conformadas como membranas de filtración, tratando de lograr un control para producir recubrimientos mesoporosos en soportes ya conformados.

### **4.1 Recubrimientos mesoporosos de $\text{TiO}_2$ sobre soportes de silicio**

#### **4.1.1 Introducción**

En este Capítulo se trata de verificar si la estrategia que se ha seguido en el Capítulo 3 para obtener nanoarquitecturas funcionales  $\text{TiO}_2$ -arcilla a partir de órgano-arcillas puede ser aplicado para lograr formar recubrimientos mesoporosos de NPs de dióxido de titanio sobre sustratos silícicos continuos. En este caso, al formarse capas de NPs de pequeño espesor, se hace necesario emplear técnicas de caracterización

poco convencionales. Por esta razón se ha empleado un equipo de *porosimetría elipsométrica ambiental* (PEA) diseñado y desarrollado en el grupo del Profesor Clément Sanchez (LCMCP) del Collège de France. Esta técnica, cuyas características se describen en la sección 2.3.9 del Capítulo 2 ya ha sido previamente aplicada con éxito para caracterizar películas de anatasa porosa, crecida a partir de precursores de óxido de titanio sobre láminas de silicio empleando un procedimiento denominado de *soft template* (EISA) (Brinker y col., 1999, Bass y col., 2008), que implica el uso de geles en presencia de un porógeno, generalmente un tensioactivo.

#### 4.1.2. Recubrimientos de TiO<sub>2</sub> sobre obleas de silicio

La estrategia planteada que refiere a la creación de poros en el rango de mesoporos con un recubrimiento de NPs de TiO<sub>2</sub> generadas a partir de un gel estable formado por oxoclusters de TiO<sub>2</sub> a través de la interfase híbrida creada sobre el soporte de silicio no poroso. Se han seleccionado diversos compuestos orgánicos como para modificar el sustrato. Cada compuesto se ha ensayado a dos concentraciones iniciales (una mayor que la concentración micelar crítica (CMC) (0,025 mM) y otra menor que su CMC (0,01 mM). Concretamente se ha seleccionado un tensioactivo provisto de carga neta positiva como el bromuro de dodecilamonio (CTAB), un copolímero en bloque que se comporta como un surfactante no iónico denominado Plurónico 123 (P123) y un tensioactivo con carga neta negativa, dodecilsulfato sódico (SDS).

El soporte en este caso es una lámina de silicio policristalino, que presenta una superficie pulida y fácilmente limpiable aplicando acetona o etanol, y permite monitorizar de forma sencilla si el recubrimiento ha sido depositado por el modo en que refracta la luz incidente. Este es un requisito necesario para obtener medidas en elipsometría. Así, la calidad y homogeneidad del recubrimiento se evalúa a simple vista (*de visu*). En la Figura 4.1 pueden observarse claramente las diferencias que aparecen entre las zonas recubiertas de la oblea y las zonas limpias. Las zonas limpias son de color gris con brillo metálico, como un espejo, propio del silicio, mientras que las zonas recubiertas muestran distintos colores, un mismo color indica un recubrimiento homogéneo ya que refracta la luz de la misma forma en toda la superficie.

zonas  
recubiertas

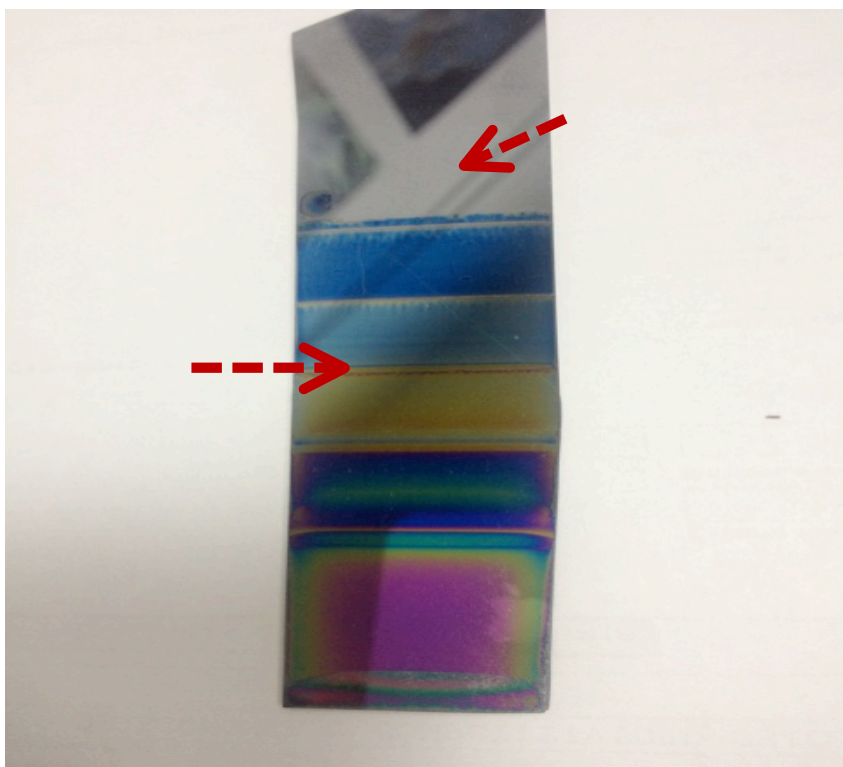


Figura 4.1. Recubrimientos obtenidos a velocidad variable donde se pueden ver a simple vista las diferencias en la refracción de luz entre los distintos tratamientos.

La caracterización primaria *de visu* permite por tanto optimizar las composiciones iniciales de los precursores (alcóxidos), así como otras condiciones experimentales (concentración, etc..) adecuadas para formar capas continuas y homogéneas de forma rápida y sencilla.

Así, se ha comprobado que el surfactante aniónico SDS no es capaz de generar recubrimientos orgánicos sobre el silicio. Al evaporar el disolvente este tensioactivo no se asocia al soporte, que queda limpio, con brillo especular, con todas las mezclas preparadas (agua y mezclas de etanol/agua), a varias concentraciones. La lámina de silicio fue también pretratada con ácidos concentrados (HCl y HNO<sub>3</sub>) tratando sin éxito de favorecer en su superficie la creación de un mayor número de grupos aumentasen la afinidad de la superficie por el tensioactivo.

El empleo de las soluciones acuosas de CTAB y P123 conduce a la formación de recubrimientos que sin embargo no son homogéneos. Se apreciaron sobre las obleas regiones recubiertas frente a otras limpias; en el caso del P123 en forma de agregados discoidales en las regiones recubiertas. Probablemente esto es debido a que la evaporación del agua origina la precipitación del compuesto orgánico y la segregación del mismo en diversas zonas del

soporte. Como la obtención de *films* homogéneos es un requisito necesario en este estudio, siendo imprescindible para medir mediante espectroscopía elipsométrica el espesor y otras propiedades de la capa depositada, se ha descartado el uso de agua bidestilada como disolvente para todos los compuestos ensayados. Como disolvente alternativo se ensayaron entonces unas mezclas de etanol/agua, ya que su evaporación más rápida puede favorecer la formación de películas orgánicas homogéneas sobre el soporte, tal y como se propone en el método denominado de *Evaporation-Induced Self-Assembly* (EISA) (Brinker y col., 1999). Además, el etanol es uno de los compuestos utilizados en el gel precursor de los recubrimientos de  $\text{TiO}_2$ , por lo que no representa ninguna contaminación del sistema. A pesar de esto, el empleo de CTAB disuelto en la mezcla etanol/agua no produjo recubrimientos, observándose de nuevo el brillo metálico del silicio tras el rápido secado de la muestra. Por tanto, el uso de este tensioactivo también hubo de ser descartado. En cuanto al co-polímero bloque P123 disuelto en la mezcla agua/etanol dio lugar a la formación de depósitos homogéneos sobre la oblea de Si. La película formada también ofreció una respuesta con sentido físico al ser examinada en el elipsómetro por lo que se seleccionó esta mezcla (P123 en etanol/agua) para la modificación del sustrato de Si.

Como siguiente paso se ha procedido a la formación de recubrimientos de óxido de titanio con la mezcla P123 en etanol/agua. Dicha mezcla se empleó para preparar concentraciones con pesos crecientes en plurónico 123 (0,01%, 0,04% y 0,12%). Se determinó el espesor de cada capa depositada en función de la velocidad de deposición a fin de obtener la relación entre el espesor de la capa de tensioactivo depositado y la velocidad con la que se deposita el film. Para controlar la velocidad se ha usado un instrumento tipo *dip-coater* avanzado que permite controlar distintas variables. Se destaca que el régimen de deposición de las capas se ha realizado siempre en el denominado régimen de arrastre y, dentro de este régimen, en el rango de velocidades donde la velocidad de depósito y el espesor del film mantienen una tendencia lineal en escala logarítmica, a fin de poder calcular por interpolación los espesores que se obtendrían a velocidades intermedias de las ensayadas en el estudio (Figura 4.2). Se ha evitado el régimen de capilaridad en todos los ensayos ya que requeriría mucho más tiempo para obtener los mismos espesores.

Los resultados obtenidos experimentalmente con el elipsómetro se han ajustado a un modelo teórico. En dicho modelo se ha propuesto una primera capa de silicio de 1 micra de espesor, recubierta por 2 nm de óxido de silicio. Este espesor de sílice es lo que se estima como pasivado natural de la superficie de la lámina de silicio. Finalmente, se ha añadido una última capa, de carácter variable basada en la ecuación de Cauchy (Ecuación 2.1) ,ajustable en valores de espesor y en índice de refracción ( $n$ ).

Los resultados obtenidos experimentalmente con el elipsómetro se han ajustado a un modelo teórico. En dicho modelo se ha propuesto una primera capa de silicio de 1 micra de espesor, recubierta por 2 nm de óxido de silicio. Este espesor de sílice es lo que se estima como pasivado natural de la superficie de la lámina de silicio. Finalmente, se ha añadido una última capa, de carácter variable basada en la ecuación de Cauchy, ajustable en valores de espesor y en índice de refracción ( $n$ ).

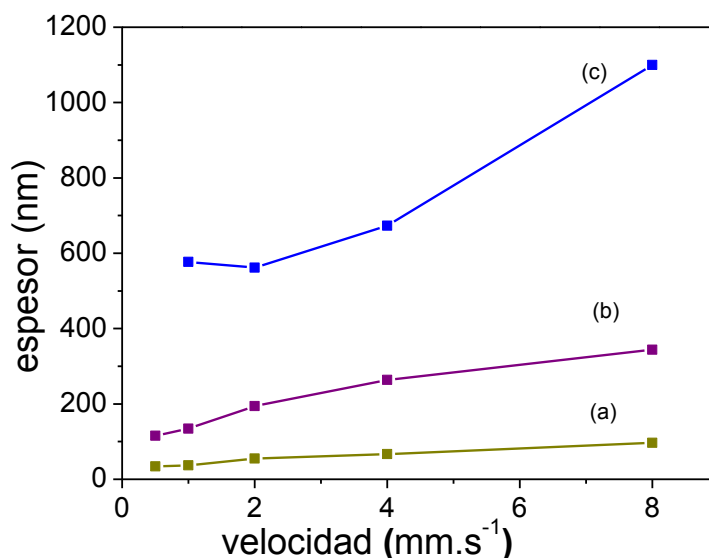


Figura 4.2. Relación entre la velocidad de deposición de las capas y el espesor calculado para P123 en concentraciones de 0,01% (a), 0,04% (b) y 0,12% (c). (Ecuaciones: (a)  $y = 41,194 x^{0,3858}$   $R^2 = 0,9645$  (b)  $y = 41,194 x^{0,3858}$   $R^2 = 0,9645$  (c)  $y = 41,194 x^{0,3858}$   $R^2 = 0,9645$ )

Por otro lado se ha evaluado también la variación en la formación de depósitos de  $TiO_2$  sobre una oblea de silicio al variar la velocidad, utilizando en este caso como precursor del film un gel preformado basado en oxocluster de titanio generado a partir del alcóxido de  $TiPOTi$  (Sección experimental 2.2.2).

Este gel puede mantenerse estable al menos 3 meses lo que permite hacer comparaciones entre muestras en un espacio temporal amplio sin introducir la incertidumbre propia de un gel que avanza en la reacción de condensación de sus monómeros en una escala corta de tiempo. (Garrido. 2003, Chu y col. 2002)

sus monómeros en una escala corta de tiempo (Garrido, 2003; Chu y col., 2002).

Se ha determinado cómo varía el espesor de los depósitos generados usando el gel precursor de oxohidróxidos de titanio en las condiciones de preparación (Figura 4.3d), tras ser diluido (Figura 4.3e) y una vez calcinado (Figura 4.3f), en términos de velocidad de descenso del *dip-coater* (Figura 4.3). Se ha evaluado también la variación del espesor que se produce en las películas durante la etapa de calcinado a 425°C en aire estimando una pérdida del 75% del espesor que presenta el film formado con gel diluido.

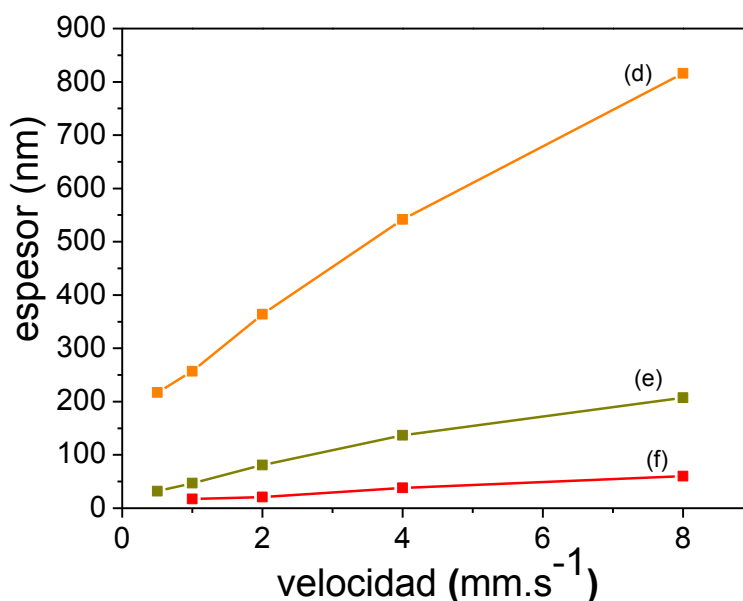


Figura 4.3. Relación entre la velocidad de deposición de las capas y el espesor calculado para (d) el gel precursor estabilizado, (e) el gel diluido y (f) su correspondiente capa calcinada (Ecuaciones: (d)  $y = 277,45x^{0,4898}$  (e)  $y = 50,01x^{0,693}$  (f)  $y = 12,727x^{0,7564}$ ).

Una vez conocido el espesor de cada una de las películas formadas en la superficie del soporte en función de la velocidad a la que ha sido depositada cada fase es sencillo seleccionar velocidades de ensayo adecuadas para preparar recubrimientos en las que ambas capas presenten aproximadamente el mismo espesor.

En la Tabla 2 se recogen datos de preparación y espesor e índice de refracción. Se recogen algunos ensayos realizados en los que primero se procede a depositar una capa con P123 y a continuación otra con un gel preformado para posteriormente calcinar a 425°C. Como se observa los valores de los espesores tras depositar ambas capas (tensioactivos y recubrimientos del gel de oxihidroxidos de titanio) y tras estimar la pérdida por calcinado, no es la suma directa de los espesores medidos en cada etapa por separado. Debe tenerse en cuenta que en este caso puede producirse



un proceso de infiltración del gel precursor inorgánico de  $\text{TiO}_2$  en la capa organofílica previamente depositada en la oblea de silicio.

Los espesores una vez calcinados han sido determinados mediante espectroscopía elipsométrica en el rango de longitudes de onda de 400 a 800 nm. Además del espesor, ésta técnica permite calcular el índice de refracción a 700 nm ( $n$ ) que presentan las películas crecidas (Tabla 4.1). Los resultados obtenidos experimentalmente en el elipsómetro se ajustan a un modelo teórico. En dicho modelo se ha propuesto una primera capa de silicio de 1 micra de espesor, recubierto por 2 nm de óxido de silicio. Como ya se ha señalado, este espesor de sílice es lo que se estima como pasivado natural de la superficie de la oblea de silicio. Finalmente, se ha añadido una última capa, de carácter variable basada en la ecuación de Cauchy, ajustable en valores de espesor y en índice de refracción. El índice de refracción se ha calculado mediante los parámetros (A) y (B) de la ecuación de Cauchy.

Tabla 4.1.-Resultados calculados de los parámetros A, B deducidos a de la ecuación de Cauchy, índice de refracción a 700 nm ( $n$ ) y espesor del depósito en nm para distintos sistemas P123-gel precursor de oxohidroxidos de titanio sobre obleas de silicio con distinta composición de tensioactivo y de gel, variando como distintas velocidad de depósito de cada fase en mm/s.

Muestra	Conc. P123 (%)	Velocidad de depósito de P123	Velocidad de depósito de Gel	Espesor total (nm)	Parámetros		Indice de refraccion ( $n$ )
					A	B	
1	-	-	8	60	1,97	0,059	2,09
2	0,01	4	4	20	1,99	0,002	1,99
3	0,04	4	4	63	1,78	0,004	1,79
4	0,12	8	8	272	1,73	0,024	1,78

Así, el valor para una capa densa, es decir con el gel depositado en ausencia de una modificación previa del soporte con tensioactivo, el valor obtenido para el índice de refracción es 2,09. Este valor es comparable con el índice de refracción reportado

$n=2,3$  ya descrito (Bass y col. 2008) de un film de  $\text{TiO}_2$  (fase anatasa). Esta diferencia en el índice de refracción puede estar relacionada con la presencia en el sistema de imperfecciones en el empaquetamiento de las NPs de anatasa que se producen y se ordenan de manera estocástica durante el crecimiento de la capa. Cuando el crecimiento de  $\text{TiO}_2$  se hace sobre sustratos de silicio previamente modificados con plurónico, los índices de refracción calculados son menores que los obtenidos para la película densa, apuntando hacia una menor densidad en el recubrimiento. Se obtienen mayores espesores al proporcionar al recubrimiento mayor cantidad de gel precursor de óxidos de titanio.

Una vez conocido el índice de refracción de las películas obtenidas, las muestras se exponen a humedades relativas crecientes en una atmósfera controlada. Los cambios en el ajuste a la ecuación de Cauchy se monitorizan a fin de conocer los diferentes valores de espesor y de índice de refracción. Así, la muestra 2 de la Tabla 4.1 presenta una adsorción de agua con una variación de espesor del recubrimiento de sólo unos pocos Ångströms (valores no mostrados). Este comportamiento se puede interpretar asumiendo que se produce el depósito de una monocapa de agua en la superficie calcinada. Este hecho, sumado al alto valor del índice de refracción determinado para el sistema ( $n=1,99$ ), se explica asumiendo la presencia de una capa densa de óxido de titanio de unos 20 nm de espesor.

Para evitar estos valores de adsorción tan bajos se pasa a estudiar los sistemas preparados a partir de sustratos modificados con mayor cantidad de P123 para dar lugar a la formación de depósitos de  $\text{TiO}_2$  de mayor porosidad y espesor. Incrementando la concentración de plurónico (0,04%) y la velocidad de deposición del gel precursor de óxido de titanio, el espesor de la película depositada aumenta. A su vez, el valor del índice de refracción disminuye, apuntando a la presencia de un recubrimiento de menor densidad. La Figura 4.4 muestra la isoterma de adsorción de agua de 25°C en la muestra 2 de la Tabla 4.1. Se calcula a partir de los datos obtenidos en la isoterma una distribución de poros en torno a 2,5 nm mediante el método de BJH en el cual se modifica la ecuación de Kelvin para poros elipsoidales y moléculas de agua (Boissière y col. 2005).

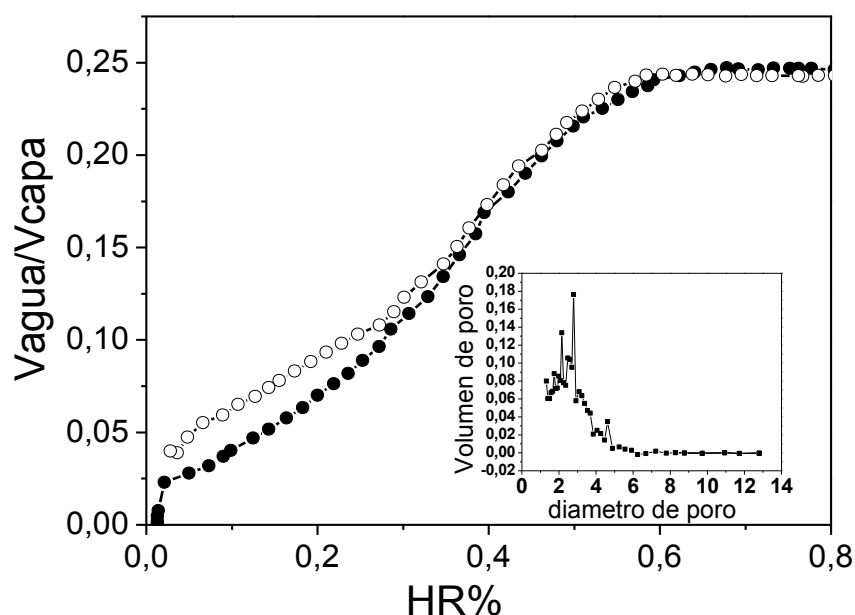


Figura 4.4. Isoterma de adsorción de agua a 25°C correspondiente a la muestra 2 (Tabla 4.1). Recuadro: distribución de tamaños de poro (nm) en función del volumen de poro en  $\text{cm}^3/\text{g}$

Al caracterizar la muestra 4 de la Tabla 4.1, formada al impregnar la oblea con la mezcla de plurónico de mayor concentración y el gel sin diluir, se obtiene un valor de índice de refracción todavía menor que en la muestra 2, así como un mayor espesor de la capa (Tabla 4.1). En el caso de la isoterma de adsorción-desorción de agua (Figura 4.5) que presenta claramente un perfil que permite clasificarla como tipo IV (de Boer y col., 1958) con un ciclo de histéresis formado por el distinto camino seguido por las ramas de adsorción y desorción, clasificable como tipo H1 (Sing y col, 1985). Estos ciclos de histéresis son característicos de materiales que presentan condensación capilar dentro de poros con una distribución de poros uniformes y un tamaño de poro pequeño (Rouquerol y col., 1990). Por otro lado, al ajustar al modelo de BJH modificado (Boissière y col. 2005) sobre la isoterma de la muestra 4 de la Tabla 4.1 se obtiene una distribución de tamaños de poro con un máximo en torno a 5 nm. Estos resultados evidencian la presencia de una mesoporosidad en la capa de  $\text{TiO}_2$  depositada.

Del estudio comparativo de las Figuras 4.4 y 4.5 se deduce que ambas presentan un volumen total de  $\text{H}_2\text{O}$  adsorbida muy similar, pero cuanto mayor es la cantidad de P123 utilizado en la modificación del sustrato, mayor es el tamaño estimado de los poros en la capa de  $\text{TiO}_2$  crecida.

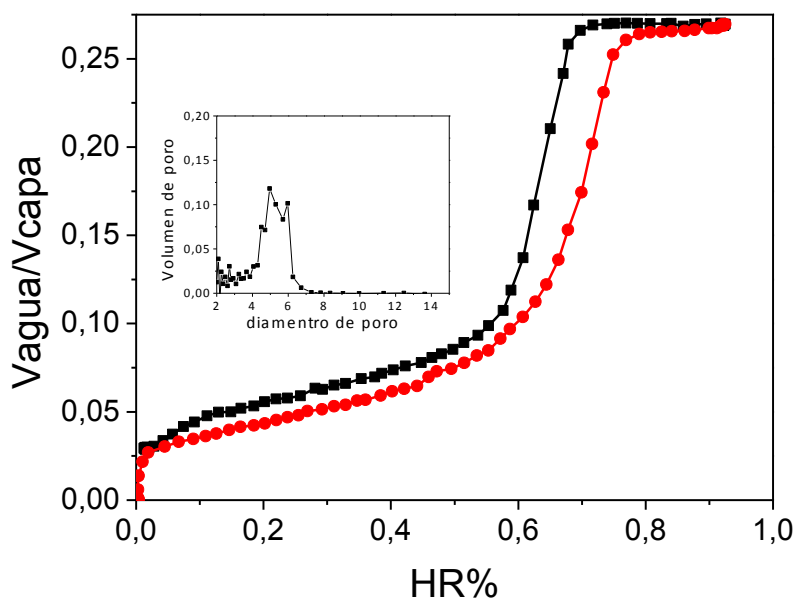


Figura 4.5. Isotherma de adsorción de agua a 25°C de la muestra 4 de la Tabla 4.1. Recuadro: distribución de tamaños de poro (nm) en función del volumen en  $\text{cm}^3/\text{g}$ .

En la Figura 4.6 se muestran las imágenes obtenidas mediante microscopía electrónica de barrido (FE-SEM) de la superficie de algunos de los sustratos de silicio modificados con los recubrimientos de  $\text{TiO}_2$ . En las imágenes puede observarse un aumento del aspecto granular de la superficie al incrementar la porosidad total en las muestras 3 y 4 (Tabla 4.1). Claramente se observa la diferencia de textura cuando se deposita el gel precursor en el sustrato de silicio previamente modificado con P123 con respecto al depósito directo sobre la oblea sin modificar (formación de una fase densa). Los análisis realizados por electrones retrodispersados (EDX) confirman que en todos los casos el recubrimiento depositado contiene titanio. El contenido en oxígeno es prácticamente el doble que el del elemento Ti, lo que está de acuerdo con la composición  $\text{TiO}_2$ .

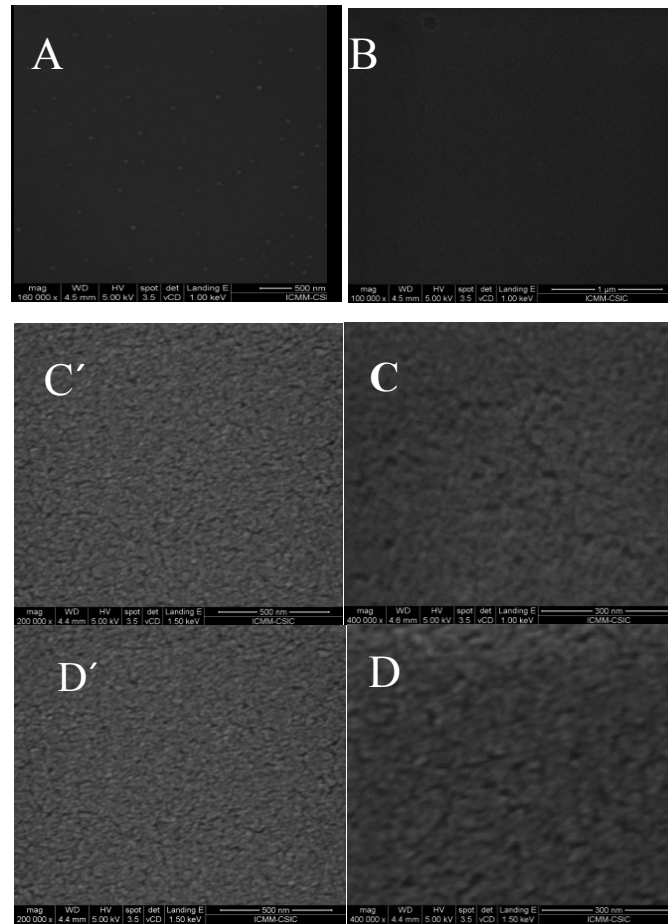


Figura 4.6. Imágenes FE-SEM de las muestras: lámina de silicio policristalino de partida (A), capa densa (B) y de recubrimientos correspondientes a las muestras 2 (C y C') y 4 (D y D') (Tabla 4.1) a distintos aumentos.

La naturaleza de los recubrimientos ha sido estudiada mediante espectroscopía Raman con un laser de 532nm y ayudados de un microscopio óptico para seleccionar el área de análisis. El espectro obtenido para esta familia de recubrimientos (Figura 4.7) presenta dos bandas claramente resueltas. La primera banda centrada en 140 nm corresponde al modo simétrico de vibración de anatasa nanocristalina  $E_g$  y la segunda banda, centrada en 518 nm, al módulo de vibración  $A_{1g}$  (Ohsaka y col.,1978), por lo que la capa crecida sobre la oblea de Si, tras calcinación a 425°C, corresponde a la fase anatasa del óxido de titanio, como se apuntaba en los valores del índice de refracción anteriormente determinados. Cabe destacar que la intensidad relativa entre ambos picos se presenta de forma inversa a la reportada para anatasa, así como a nuestra observación efectuada con una muestra comercial de anatasa nanocristalina (Aldrich®) en polvo (Capítulo 3, Figura 3.9). Esta diferencia entre la relación de intensidades de ambos picos se asocia con una orientación preferencial del eje  $c$  de la

anatasa que forma el recubrimiento, definiendo el eje *c* como el plano ortogonal al plano basal de la celda elemental (Giarola y col., 2010). Esta orientación preferencial (001) ha sido reportada recientemente como una orientación preferente para aumentar la eficiencia en procesos de fotocatalisis (ensayos de degradación de Rhodamina B con luz UV en presencia de anatasa) (Zheng y col., 2014).

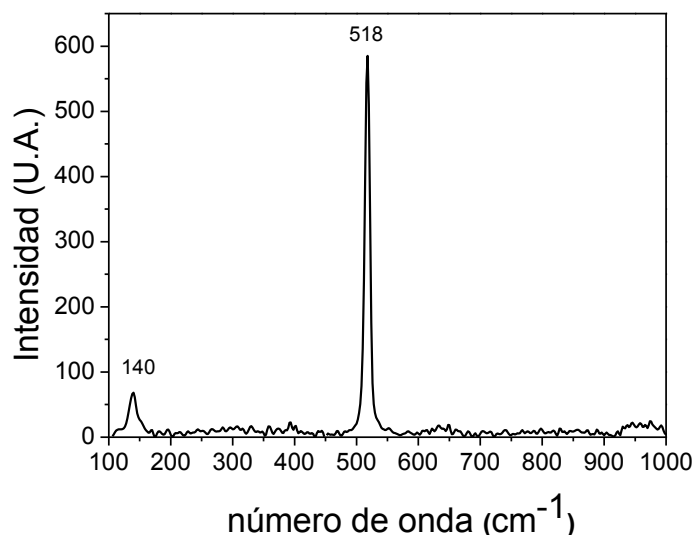


Figura 4.7. Espectro Raman de la muestra 4 (Tabla 4.1), correspondiente al recubrimiento con gel precursor de óxido de titanio y empleando una concentración del 0,12 % de P123 en etanol/agua.

Complementariamente, esta posible orientación preferencial ha sido estudiada mediante difracción de Rayos X. El difractograma obtenido (Figura 4.8) parece corroborar la existencia de una orientación preferencial de los planos 001 del cristal. Nótese que las intensidades de relativas de los picos son inversas a las obtenidas en las nanoarquitecturas arcilla-TiO<sub>2</sub> (Capítulo 3, Figura 3.8).

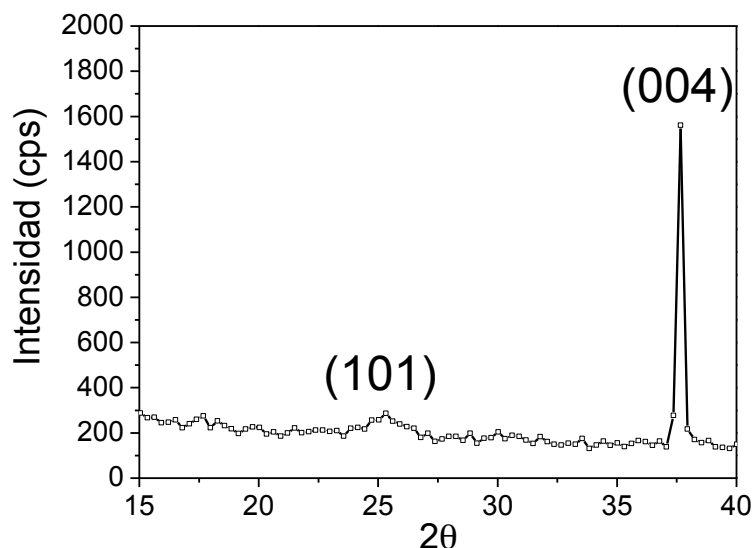


Figura 4.8. Difractograma de rayos X de la muestra 4 (Tabla 4.1), correspondiente al recubrimiento con gel precursor de óxido de titanio y empleando una concentración del 0,12 % de P123 en etanol/agua.

Los resultados aquí obtenidos refuerzan los indicios que apuntaban hacia la generación de mesoporosidad en los sistemas sintetizados de una manera similar en las nanoarquitecturas arcilla-anatasa descritas en el Capítulo 3. El empleo de sustratos modificados con moléculas de tensioactivo tiene aquí también un carácter estructurante, generando un recubrimiento mesoporoso formado por NPs inorgánicas ( $\text{TiO}_2$ ).

El estudio del sistema  $\text{TiO}_2$ /lámina de silicio se ha proseguido variando distintos parámetros experimentales durante la síntesis a fin de profundizar y comprender mejor el mecanismo de formación de la mesoporosidad en las capas depositadas. En una primera aproximación se ha considerado interesante conocer cómo varían las características texturales del recubrimiento al variar la cantidad de cada componente empleado en la formación de las interfases plurónico-gel precursor. En vista de que existe una relación directa entre el índice de refracción ( $n$ ) y la porosidad en el estudio de adsorción de agua, en una primera aproximación los valores determinados de  $n$  pueden ser considerados como suficientes para dar una información sobre la porosidad de las capas.

Tabla 4.2.-Resultados calculados de los parámetros A, B deducidos a de la ecuación de Cauchy, índice de refracción a 700 nm ( $n$ ) y espesor del depósito en nm para distintos sistemas P123-gel precursor de oxohidróxidos de titanio sobre obleas de silicio con distinta composición de tensioactivo y de gel, variando como distintas velocidad de depósito de cada fase en mm/s.

Muestra	Conc. P123 (%)	Velocidad de depósito de P123	Velocidad de depósito de Gel	Espesor total (nm)	Parámetros		Indice de refraccion ( $n$ )
					A	B	
1	0,04	6	6	172	1,93	0,05	2,03
2	0,04	8	1	76	1,95	0,04	2,03
3	0,04	1	8	174	1,99	0,06	2,11
4	0,04	4	6	231	1,60	0,02	1,64
5	0,12	6	6	249	1,44	0,03	1,50
6	0,12	8	6	279	1,56	0,02	1,60

A partir de los resultados mostrados en la Tabla 4.2 se observa que el uso del gel precursor de dióxido de titanio tiende a generar fases densas si la capa organofílica inicial no presenta al menos un espesor de 500 nm. Este hecho puede ser debido a que sea precisa la difusión de clusters del gel precursor de óxido de titanio a través de la capa orgánica y que dentro de ella se complete la polimerización del  $\text{TiO}_2$  en torno al tensioactivo orgánico. De esta forma, se permitiría así estructurar la capa resultante como un material poroso tras la eliminación del tensioactivo por el tratamiento térmico. Se han preparado varios sistemas con substratos de silicio modificados con P123 para dar capas organofílicas mayores de 500 nm, utilizando condiciones que generan distintos espesores de capa orgánica e inorgánica a fin de variar la porosidad final del recubrimiento. Se observa que es posible llegar a valores de índice de refracción muy bajos ( $n= 1,50$ ) para la muestra 5 de la Tabla 4.2. Este valor de  $n$  se estima como relativo a una porosidad del 50% para capas de anatasa. Dicho valor de porosidad es al menos tan elevado como los valores obtenidos en la preparación de recubrimientos de  $\text{TiO}_2$  mesoporoso por el procedimiento



denominado EISA a partir de un gel preformado que lleva ya incluido el tensioactivo en su composición (Violi y col. 2012, Bass 2008).

Si bien los poros generados con esta metodología presentan valores de espacios vacíos comparables a los reportados por el método EISA en nuestro caso los poros interconectados son del tipo conocido como *agujeros de gusano*, frente a las estructuras de panal de abeja y otras topologías más sofisticadas que se consiguen por el método clásico (Violi y col., 2012, Bass y col., 2008). En cualquier caso es necesario profundizar en el mecanismo de formación ya que podría permitir en un futuro llegar a obtener un mayor control en las estructuras porosas aplicando esta metodología.

La muestra 6 (Tabla 4.2) se ha seleccionado igualmente para analizar la porosidad del material a través de su correspondiente isoterma de adsorción de agua (Figura 4.9). Se ha seleccionado preferentemente esta muestra frente a la óptima porque corresponde a la del máximo espesor de capa, lo que permite la adsorción de una masa de agua mayor y por tanto unos valores de señal frente a ruido más altos, por lo que los valores obtenidos en la isoterma tendrán una menor incertidumbre. Los datos obtenidos muestran una isoterma tipo IV con un ciclo de histéresis clasificable como tipo H1/H2 en la clasificación de Boer (de Boer, 1958). Esta clasificación se asocia a poros conectados con diferentes formas y tamaños.

En otra serie de experimentos se ha fijado la composición y condiciones de síntesis de las capas utilizando una velocidad de 6 mm/s y 6 mm/s para la extracción del soporte de ambos medios, respectivamente y se ha variado la humedad relativa a la que se deposita la capa de gel precursor de óxido de titanio. Para ello se ha hecho fluir un caudal variable de aire seco a través de un volumen de agua y el gas húmedo generado con una humedad relativa (HR) conocida se introdujo en la cámara donde se lleva a cabo el proceso de depositado del gel.

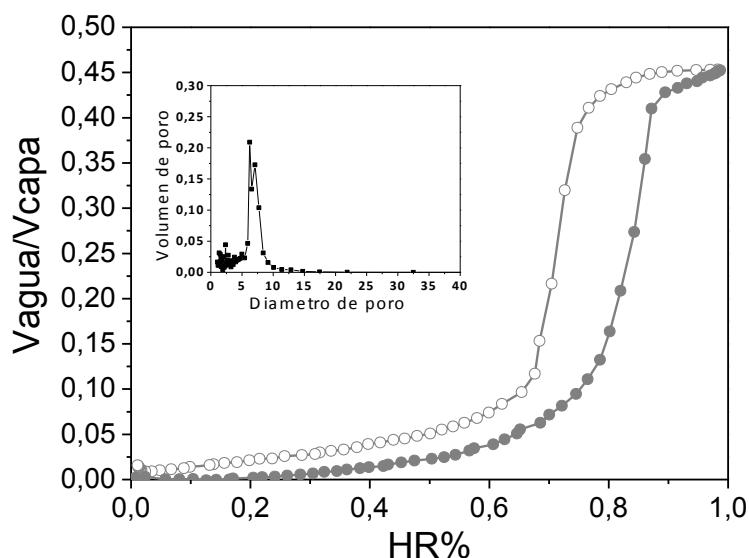


Figura 4.9. Isotherma de adsorción de agua a 25°C de la muestra 5 de la Tabla 4.3. Recuadro interior: distribución de tamaños de poro (nm) frente a volumen en  $\text{cm}^3/\text{g}$ .

En la Tabla 4.3 se muestran las características de los sistemas preparados al variar la HR. No se produce una variación significativa de los parámetros estudiados del recubrimiento hasta que el aumento de la HR durante el proceso de deposición corresponde prácticamente a valores de saturación de agua en el ambiente. Estos resultados apuntan por un lado hacia un proceso altamente reproducible y por otra parte, la ausencia de variaciones al exponer el gel precursor a los distintos grados de humedad, señala que durante la formación del sistema poroso el gel se infiltra en la capa organofílica previamente depositada. Esta infiltración aísla al gel de la atmósfera acuosa ralentizando su policondensación. Puede suponerse que, en estas condiciones la condensación del precursor de óxido de titanio progresa en la interfase organofílica y el agua atrapada en los denominados bolsillos hidrofílicos (en inglés: *hydrophilic pockets*) que se generan dentro de la capa del tensioactivo (P123) que actúa en la estructuración de la porosidad.

Tabla 4.3.-Resultados calculados de los parámetros A y B, deducidos de la ecuación de Cauchy, índice de refracción ( $n$ ) a 700 nm y espesor del depósito en nm para distintos sistemas P123-gel precursor de oxohidróxidos de titanio sobre obleas de silicio expuestos a humedades relativas variables durante su síntesis.

HR (%)	Espesor total (nm)	A	B	$n$
0	279	1,56	0,020	1,60
4,4	309	1,57	0,033	1,64
19,7	277	1,59	0,023	1,64
38,7	249	1,55	0,026	1,60
80	240	1,67	0,025	1,72

Al exponer el sistema a HR elevadas se puede disolver parcialmente la capa de P123 depositada sobre el soporte, lo que explicaría el ligero descenso del espesor en la capa final formada (Tabla 4.3). A esto puede añadirse que el gel precursor de óxido de titanio podría proseguir procesos de hidrólisis antes y durante su infiltración en la capa organofílica. Así, el agua presente en la atmosfera podría hidrolizar los precursores de  $\text{TiO}_2$  antes de que estos se infiltren en la capa de plurónico, promoviendo una capa en la superficie del recubrimiento más densa ya que las nanopartículas así condensadas lo hacen antes de entrar en contacto con el tensioactivo. Este hecho explicaría el aumento del índice de refracción del sistema a HR elevada.

En otra serie de ensayos se ha analizado el efecto del tiempo de inmersión del soporte en el gel precursor del óxido de titanio antes de extraerlo. Para ello la lámina de silicio se introdujo en la solución de mayor concentración (0,12 % en peso) del tensioactivo P123 con una velocidad de 6 mm/s, manteniéndola sumergida durante tiempos variables en el gel (de 0 a 10 minutos) con una velocidad de extracción de 6 mm/s (Tabla 4.4).

El sistema que se retira inmediatamente, es decir el que está inmerso en el gel precursor durante un tiempo de prácticamente cero segundos, se asemeja a los anteriormente descritos y ya comentados en esta sección. Al incrementar el tiempo de residencia del soporte sumergido en el gel se observa que los resultados experimentales obtenidos mediante elipsometría ya no se ajustan al modelo teórico propuesto. Para obtener ajustes con un valor de incertidumbre adecuado, el modelo debe implementarse incluyendo una segunda capa, de carácter ajustable, basada de nuevo en la ecuación de Cauchy. Así, los resultados que se determinan (Tabla 4.5) indican una evolución del sistema hacia un recubrimiento compuesto por dos capas.

Tabla 4.4.- Resultados calculados A, B, deducidos a de la ecuación de Cauchy, índice de refracción ( $n$ ) y espesor del depósito en nm a 700 nm para un sistema preparado sobre un soporte de silicio sobre el que se deposita P123 sumergiéndolo seguidamente en gel precursor de  $\text{TiO}_2$  durante tiempos variables de residencia en dicho gel.

Tiempo de inmersión		A	B	$n$	Espesor total (nm)
0 s		1,56	0,022	1,61	281
30 s	capa 1	1,897	0,004	1,91	162
	capa 2	1,798	0,09	1,98	30
120 s	capa 1	2,062	0,06	2,18	127
	capa 2	1,675	0,13	1,94	30
600 s	capa 1	2,1	0,06	2,22	123
	capa 2	1,5	0,146	1,80	30

De los resultados obtenidos se deduce que la capa más próxima al soporte se hace menos densa al aumentar el tiempo de residencia, mientras que la capa exterior se va densificando alcanzando valores de índice de refracción de 2,22, muy cercanos al valor teórico para anatasa densa (Bass y col., 2008).

Estos resultados nos permiten proponer un modelo tentativo del proceso de formación de las estructuras porosas que vendría controlado por una difusión

competitiva entre ambos componentes. Por un lado la difusión del compuesto orgánico P123 desde el sustrato hacia el gel y por otro la infiltración del precursor del óxido de titanio entre las cadenas del tensioactivo. Así, cuando el tiempo de inmersión es muy pequeño (0 s) el gel precursor se deposita sólo en la región externa de la capa de polímero y el resultado es una capa de unos 300 nm tras calcinar el sistema. Esto es importante ya que implica la difusión del tensioactivo hacia la disolución porque el espesor de la capa orgánica inicial era superior a una 1 micra indicando que se produce una reducción de aproximadamente un tercio del espesor. Al aumentar el tiempo de residencia del sustrato dentro del gel, la difusión del precursor hacia el interior de la fase organofílica se limita, al mismo tiempo que la difusión del tensioactivo hacia el gel aumenta y probablemente solo permanezca el que se encuentra en interacción con el sustrato. De este modo se genera una capa porosa en contacto con el mismo, que además tiene un espesor prácticamente constante, mientras que la capa externa se genera cada vez más densa y más delgada. En la Figura 4.10 se muestra el mecanismo propuesto para la formación de las capas.

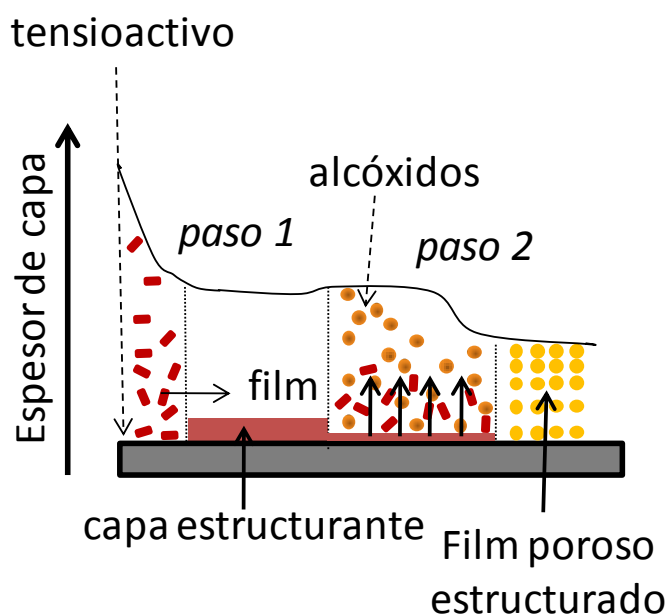


Figura 4.10. Mecanismo propuesto para la formación de capas porosas estructuradas según el procedimiento en dos pasos desarrollado en este trabajo.

A fin de comprobar si es posible controlar los espesores de las capas del recubrimiento, se realizó un ensayo con un gel de dióxido de titanio que se diluyó con un volumen equivalente en etanol absoluto. Se ha pretendido así favorecer el proceso de difusión del gel, ya que un gel mas diluido debería permitir una mayor velocidad de difusión hacia la interfase organofílica. El tiempo de contacto se fijó en este caso en 2 minutos para reducir la posible difusión del tensioactivo asociado al substrato. El ajuste a la ecuación de Cauchy para determinar los correspondientes parámetros dio valores de índice de refracción y espesor de 1,9 y 90 nm, respectivamente, al aplicar el modelo de una capa, mientras que al aplicar el modelo de bicapa se obtuvieron los valores de 2,1 y 40 nm y de 1,9 y 50 nm. En ambos casos el valor del índice de refracción apunta a la formación de un recubrimiento denso, aparentemente sin estructura porosa. Sin embargo cuando el sistema se expuso a valores de humedad relativa creciente para tratar de medir la correspondiente isoterma de adsorción de agua (Figura 4.11), los resultados obtenidos muestran un comportamiento correspondiente a una isoterma tipo IV (de Boer y col., 1958), típica de procesos de condensación capilar en poros, en este caso presentes en el recubrimiento.

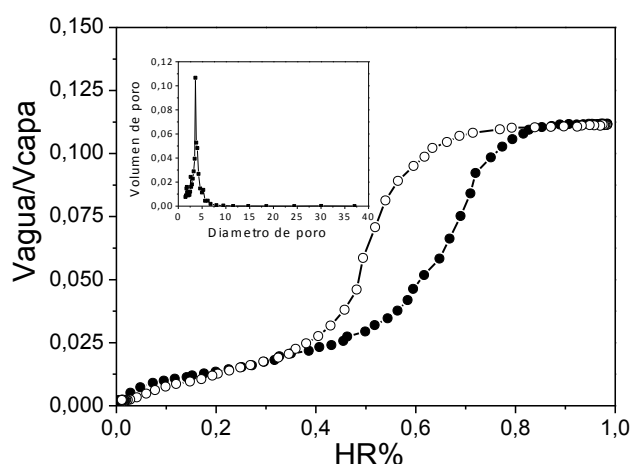


Figura 4.11. Isoterma de adsorción de agua a 25°C de la muestra preparada con una velocidad de depósito de 6 mm/s para P123 al 0,12% disuelta en una mezcla etanol/agua y para un gel precursor de dióxido de titanio que se diluyó con un volumen equivalente en etanol absoluto que se mantuvo en contacto durante 2 minutos. Recuadro interior: distribución de tamaños de poro (nm) frente a volumen de poro ( $\text{cm}^3/\text{g}$ ).

Al observar por microscopía FE-SEM un corte transversal de la muestra (Figura 4.12) preparada con una velocidad de depósito de 6 mm/s para P123 al 0,12% disuelta en una mezcla etanol/agua y para un gel precursor de dióxido de titanio que se diluyó con un volumen equivalente en etanol absoluto que se mantuvo en contacto durante 2 minutos, se aprecian diferencias con respecto a las superficies obtenidas “a tiempo 0s” de inmersión (muestra 5 de la Tabla 4.2). Así, puede apreciarse un aspecto granular en el interior del recubrimiento, aunque no es posible distinguir límites entre zonas con distinto grado de porosidad a lo largo del perfil. Una posible explicación a la isoterma de tipo IV ya comentada (Figura 4.10) con mesoporos que se pueden calcular en 5 nm sería la presencia de una capa densa muy fina, de unos pocos nanómetros en la superficie y un interior del recubrimiento de carácter poroso, pero estas imágenes no permiten asegurarlo.

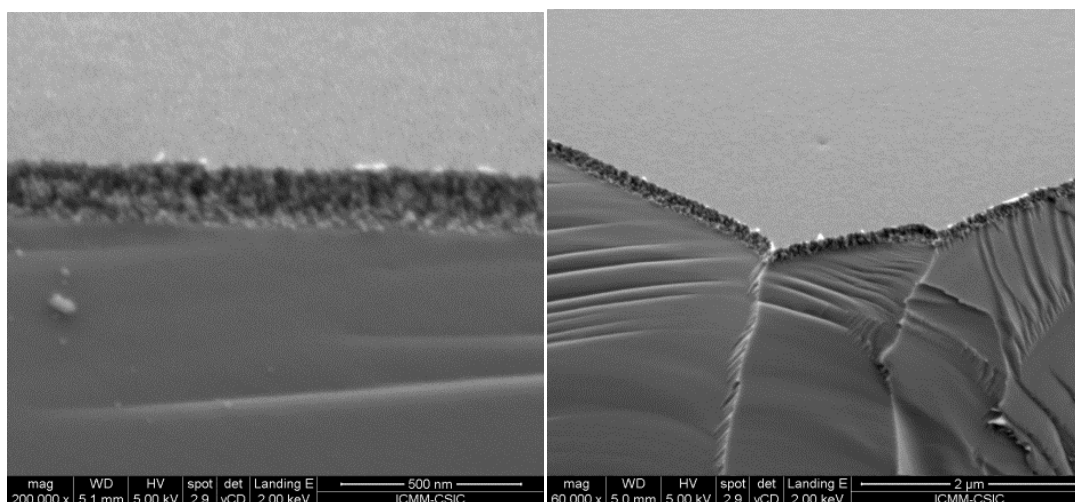


Figura 4.12. Imágenes FE-SEM del corte transversal del recubrimiento de  $\text{TiO}_2$  sobre láminas de silicio preparado con una velocidad de depósito de 6 mm/s para P123 al 0,12% disuelta en una mezcla etanol/agua y para un gel precursor de dióxido de titanio que se diluyó con un volumen equivalente en etanol absoluto que se mantuvo en contacto durante 2 minutos.

Los resultados obtenidos anteriormente demuestran el interés que puede tener esta nueva metodología en dos etapas para la preparación de recubrimientos nanoestructurados donde la capa más densa del recubrimiento esté dispuesta en su parte externa y la región porosa se encuentre en el interior de dicho recubrimiento. Este tipo de preparaciones puede ser de interés para el desarrollo de materiales útiles

en aplicaciones relacionadas con la catálisis, materiales para la energía como son ciertos componentes de placas solares, etc. Entre otros aspectos el desarrollo futuro de esta metodología deberá tener presente el uso de otros precursores, por ejemplo más sensibles a la presencia de agua que pueden permitir así variar los procesos de hidrólisis y policondensación a HR variables, lo que permitiría un mayor control en la formación de recubrimientos con distintas características.

Dos de las muestras preparadas como recubrimientos de  $\text{TiO}_2$  sobre láminas de silicio fueron seleccionadas para probar su potencial actividad fotocatalítica. Para este propósito se estudió como modelo de reacción la fotodescomposición de ácido láurico (Sakatani y col. 2006). La evolución de la degradación fotoinducida bajo irradiación UV (365 nm, 40 mW /cm<sup>2</sup>) se controló mediante la variación del índice de refracción (n) con el tiempo de irradiación UV operando en una cámara que mantiene una HR del 50%. (WP38A6 y WP36A6mindil2 buscar sus equivalentes y/o describirlas) Tanto la muestra 6 de la Tabla 4.2 como la preparada con una velocidad de depósito de 6 mm/s para P123 al 0,12% disuelta en una mezcla etanol/agua y para un gel precursor de dióxido de titanio que se diluyó con un volumen equivalente en etanol absoluto que se mantuvo en contacto durante 2 minutos que exhiben una rápida degradación del ácido láurico, observándose que el recubrimiento que contenía la mayor cantidad de compuesto orgánico es la que necesita más tiempo para producir la total fotodegradación. Con fines comparativos, se ha representado la cantidad instantánea de ácido láurico degradado por gramo de  $\text{TiO}_2$  (Figura 4.13). Las dos películas presentan propiedades fotocatalíticas similares con una actividad máxima de 0,008 g de ácido láurico por gramo de  $\text{TiO}_2$  y por minuto (es decir 0,48 g / gh-1). La fotoactividad más lenta observada al comienzo del experimento para la muestra que se mantuvo en contacto durante 2 minutos inmersa en el gel durante la preparación podría explicarse admitiendo una difusión más lenta de las moléculas de agua dentro de dicho recubrimiento debido a su mayor contenido en ácido láurico respecto al contenido en la muestra 6 de la Tabla 4.2. Desde un punto de vista aplicativo, el recubrimiento preparado en la muestra 6 de la Tabla 4.2 parece permitir una difusión más rápida del compuesto orgánico a degradar así como de las moléculas de agua, por lo que es probable que dicho material pueda actuar más eficientemente en procesos reales de descontaminación de aire.



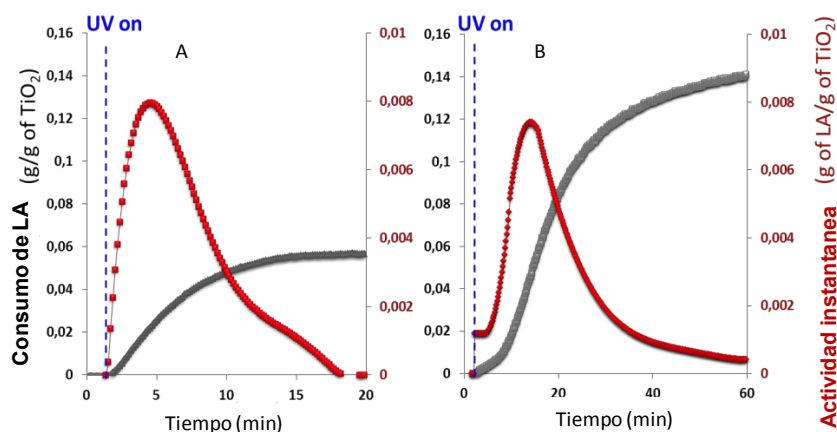


Figura 4.13. Descomposición fotocatalítica de ácido láurico a HR del 50% sobre los recubrimientos de TiO<sub>2</sub> (A) preparado en la muestra 6 de la Tabla 4.2 y (B) preparado con una velocidad de depósito de 6 mm/s para P123 al 0,12% disuelta en una mezcla etanol/agua y para un gel precursor de dióxido de titanio que se diluyó con un volumen equivalente en etanol absoluto que se mantuvo en contacto durante 2 minutos.

#### 4.1.3 Conclusiones

Se ha comprobado que la presencia de una interfase híbrida tiene un carácter estructurante en el recubrimiento obtenido en el rango de mesoporos en el caso del empleo de P123 sobre soportes de silicio policristalino.

Los recubrimientos de TiO<sub>2</sub> obtenidos son fotocatalizadores activos, como demuestra la rápida descomposición de ácido láurico empleado como molécula modélica.

El mecanismo de formación propuesto para la formación de las estructuras mesoporosas consistente en una síntesis en dos etapas implica nuevas variables sintéticas (método de contacto ó humedad relativa), no presentes en otros métodos de preparación muy extendidos, como el método EISA por lo que puede dar lugar en las condiciones apropiadas a nuevas nanoarquitecturas que presenten una porosidad interna predeterminada bajo una capa más densa, lo cual facilitaría el procesamiento de materiales en multicapas inorgánicas.

## **4.2 Recubrimientos mesoporosos de SiO<sub>2</sub> y TiO<sub>2</sub> sobre fibras de vidrio**

### **4.2.1 Introducción**

La estrategia seguida en la preparación de los materiales que se evaluó en los anteriores capítulos implica el uso de soportes inorgánicos modificados con una interfase orgánica sobre la cual se procede para efectuar distintos tipos de recubrimientos. Esta metodología parece mostrar diferencias mecanísticas y metodológicas respecto a otras aproximaciones de síntesis de materiales mesoporosos sobre soportes y puede abrir camino hacia la formación de nuevas arquitecturas de difícil acceso mediante aplicación de otras estrategias. Así, por ejemplo el recubrimiento homogéneo de microfibras de vidrio (borosilicato) con nanopartículas mediante procesos por vía húmeda presenta dificultades que podrían ser minimizadas mediante la aplicación de estas estrategias en dos pasos para el depósito de tensioactivo seguido del tratamiento con alcóxidos. Por otro lado, el uso de fibras de tamaño micrométrico puede suponer un avance en la preparación a nivel industrial de estos materiales al resolverse los procesos relativamente sencillos de escalado.

Como ya se ha señalado, en nuestra aproximación a la síntesis de recubrimientos mesoestructurados se necesita formar en primer término un intermedio de carácter híbrido orgánico-inorgánico, cuya interfase sería fundamental para lograr la formación del material buscado. Así, en el caso de usar láminas de silicio como soporte, donde la interacción debida a hidroxilos es muy baja, se ha observado una pérdida paulatina del componente orgánico ensamblado al aumentar el tiempo de residencia del sustrato en el medio de síntesis (#4.1). Sin embargo, este factor podría ser diferente en el caso de otros sustratos como por ejemplo los basados en vidrio, ya que el número de centros de interacción con las moléculas de tensioactivo podría tener un comportamiento diferente al de otro tipo de soportes (Turrión y col., 2005).

Así, en una tercera aproximación realizada en el marco de esta Tesis, se han elegido fibras de vidrio como tercer tipo de sustrato para ser modificado mediante procedimientos aplicados tanto en el Capítulo 3 como en el apartado #4.1 del presente Capítulo. En este caso, en una primera fase de experimentos se han

seleccionado fibras de vidrio comerciales tipo E que han sido modificadas por impregnación de tensioactivos, siendo posteriormente tratadas de manera semejante a como se realizó en los anteriores sistemas. La aplicación de esta estrategia en fibras de vidrio tiene por objetivo preparar diversas heteroestructuras mediante incorporación de NPs de  $\text{SiO}_2$  y  $\text{TiO}_2$  en dichos soportes. También aquí debe intentarse profundizar en la comprensión del mecanismo que dirige hacia la formación de estructuras mesoporosas, así como lograr diversificar la preparación de materiales funcionales mesoestructurados sobre microsoportes de tipo fibroso. En este contexto, la formación de recubrimientos de anatasa sobre fibras de cuarzo para su aplicación en células solares utilizando en este caso como método de síntesis la técnica de “*Atomic Laser Deposition*” ha sido recientemente reportada (ALD) (Koo y col., 2012). En efecto, el desarrollo de materiales basados en fibra de vidrio con recubrimientos de  $\text{TiO}_2$  pueden tener interés en diversos campos de aplicación, especialmente si se logra una mesoestructura, ya que el aumento del área activa expuesta a un líquido o a un gas es previsiblemente adecuado para favorecer recubrimientos autolimpiables o catalizadores más eficaces, ya que son procesos basados en interacciones sólido-líquido y sólido-gas donde la disponibilidad de la superficie del compuesto activo es un factor determinante.

#### 4.2.2. Recubrimientos mesoporosos de SiO<sub>2</sub> en fibra de vidrio (FV)

La preparación de materiales heteroestructurados basados en soportes de fibra de vidrio (FV) recubiertas con NPs de óxidos de sílice se ha abordado utilizando la estrategia previamente reportada en soportes nanométricos de carácter fibroso (Aranda y col, 2008, Belver y col., 2012;Gómez-Avilés y col., 2013) y ensayadas con éxito también en esta Tesis para el desarrollo de materiales sepiolita-TiO<sub>2</sub> dopados con Pd y Pt. En este caso ha sido preciso introducir modificaciones en el procedimiento, a fin de adaptar la metodología a este tipo de soportes de mayor tamaño y con diferentes características superficiales. En una primera etapa se ha optimizado el proceso a fin de lograr recubrir las fibras con NPs de sílice generadas a partir de un alcóxido de silicio, como por ejemplo TMOS. Se ha elegido este sistema ya que el empleo de precursores de sílice nos permite trabajar con un sistema más sencillo, ya estudiado por otros autores, y en el que además su caracterización puede ser *a priori* más sencilla que cuando se efectúan recubrimientos con precursores de distinta naturaleza. Así, las superficies específicas obtenidas con sílice suele ser mayores que las obtenidas para óxidos de titanio u otros elementos capaces que formar mesoporos (Ren y Bruce, 2012), facilitando su estudio ya que en este caso el substrato sobre el que se dispondrán las NPs posee una superficie específica muy baja ( $<1 \text{ m}^2/\text{g}$ ).

La estrategia de síntesis seguida en la modificación de FV se muestra en el Figura 14. En una primera etapa se genera la interfase híbrida soporte (FV)-tensioactivo, y una vez secado este sistema se sumerge en un medio alcohólico (etanol) que contiene el precursor (p. ej. TMOS), adicionando el agua estequiométrica para producir la hidrólisis y policondensación del alcóxido en la interfase híbrida de las FV modificadas. Los materiales resultantes se secan y se someten a tratamientos térmicos para eliminar el componente orgánico (porógeno) y así dar lugar a la formación de un recubrimiento poroso.



Figura 14. Procedimientos de síntesis de las heteroestructuras basadas en fibras de vidrio (FV) recubiertas por NPs de sílice.

Se han preparado varias interfases híbridas FV-tensioactivo analizando la influencia de parámetros tales como la naturaleza del tensioactivo, los pretratamientos de la FV antes de su ensamblado, así como la naturaleza del precursor de SiO<sub>2</sub>, en las características de los recubrimientos resultantes. La caracterización de los materiales FV-tensioactivo fue ensayada sin éxito con diversas técnicas (FE-SEM, análisis elemental CHN, análisis termogravimétrico, FT-IR, Raman), debido a la baja proporción de componente orgánico, inferior al límite de detección. En cambio en los materiales resultantes tras el recubrimiento de NPs de sílice, sí ha sido posible la evaluación de propiedades texturales mediante isotermas de adsorción de nitrógeno (Tabla 4.6) y FE-SEM. Esto ha permitido hacer una valoración del efecto de las distintas interfases FV-tensioactivo preparadas, permitiendo una discusión de estos resultados.

Tabla 4.6- Tipo de porosidad y superficie específica BET determinada a partir de las isothermas de adsorción de nitrógeno para distintos recubrimientos de NPs de sílice en distintas proporciones sobre FV modificada previamente con diversos tensioactivos en concentración 0,01 mM (20 mL de disolución por cada gramo de fibra). Se incluyen también los datos obtenidos en sistemas similares pero generados en FV no modificada con tensioactivo, así como de los xerogeles preparados en ausencia de FV.

Muestra	Componentes	Tensioactivo/ Modificación de FV	Proporción fibra/sílice* (g/g) (tiempo de tratamiento h)	S <sub>o</sub> (BET) m <sup>2</sup> /g	Tipo de poros
1	FV-TMOS	blanco (en ausencia de tensioactivo)	1:0,2 (24h)	3	-
2	FV-Ludox	empleo de Ludox en lugar de TMOS (en ausencia de tensioactivo).	1:0,2 (24h)	21	mesoporo
3	FV-CTAB- TMOS	CTAB	1:0,2 (24h)	18	mesoporo
4	FV-CTAB- TMOS	CTAB	1:0,1 (24h)	22	mesoporo
5	FV-CTAB- TMOS	CTAB	1:0,05 (24h)	12	mesoporo
6	FV-CTAB- TMOS	CTAB	1:0,2 (72h)	22	mesoporo
7	CTAB-TMOS	blanco (CTAB en ausencia de FV)	(24h)**	3	-
8	FV-SDS-TMOS	SDS	1:0,2 (24h)	3	-
9	FV-SDS-TMOS	SDS	1:0,05 (24h)	<1	-
10	FV-P123-TMOS	P123	1:0,2 (24h)	~1	-
11	P123-TMOS	blanco (P123 en ausencia de FV)	(24h)**	405	mesoporo
12	FV-HCl-TMOS	blanco (FV tratada con HCl)	1:0,2 (24h)	2	-
13	FV-HCl/NaOH- CTAB-TMOS	1) HCl ó NaOH 2) CTAB	1:0,2 (24h)	19/22	mesoporo
14	FV-HCl-SDS- TMOS	1) HCl 2) SDS	1:0,2 (24h)	3	mesoporo
15	FV-HCl-SDS- TMOS	1) HCl 2) SDS	1:0,05 (24h)	~1	macroporo
16	FV-NaOH- TMOS	blanco (FV tratada con NaOH)	1:0,2 (24h)	3	-

\*sílice calculada asumiendo un rendimiento 100% en la reacción de hidrólisis y policondensación del precursor de sílice (TMOS).

\*\*blancos calculados empleando proporciones TMOS/tensioactivo equivalentes a las experiencias en presencia de FV 1:0,2 fibra/sílice.

En una primera aproximación, las fibras de partida (FV) se recubren usando Plurónico 123 como tensioactivo, sobre cuya capa se incorporan posteriormente

distintas cantidades de  $\text{SiO}_2$ . La figura 4.15 recoge las imágenes FE-SEM de la fibra de vidrio de partida (FV) (Fig. 4.15 D), directamente recubierta con TMOS (Fig. 4.15 C) y recubierta con el tensioactivo P123 y posteriormente con sílice por tratamiento con TMOS (Fig. 4.15 A y B). Estas dos últimas muestras corresponden a la composición de la muestra 10 (Tabla 4.6), la muestra A conteniendo el doble de sílice que la B. En ellas se observa un recubrimiento masivo no específico sobre la superficie de la fibra. La interacción entre la sílice, el tensioactivo y la fibra no parece estar optimizada en las condiciones ensayadas observándose un exceso de sílice que se deposita sin control aparente. Reduciendo la proporción de sílice se producen recubrimientos de la fibra más homogéneos, aunque aparecen bloques de sílice no asociada a la fibra.

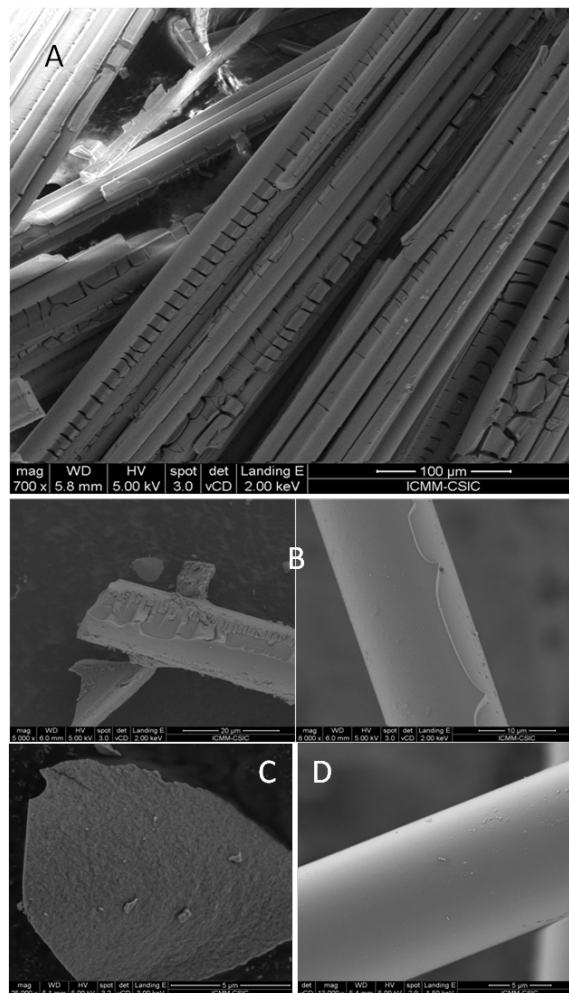


Figura 4.15. Imágenes FE-SEM de la fibra de vidrio de partida (D), directamente recubierta con TMOS (C) y recubierta con P123 y TMOS (A y B). Muestras tratadas térmicamente a  $550^{\circ}\text{C}$ , sección 2.2.3.1.

La correspondiente isoterma de adsorción de nitrógeno de la muestra 10 de la Tabla 4.6 muestra una adsorción similar a una fase densa de sílice sobre la fibra, casi no detectable usando nitrógeno como gas sonda. A pesar de esto se obtiene un volumen total de adsorción ligeramente mayor al obtenido en idénticas condiciones pero en ausencia de agente estructurante (Figura 4.16). La misma cantidad de TMOS en presencia de P123, es decir en ausencia de fibra de vidrio, genera un material poroso con valores altos de nitrógeno adsorbido. El sólido obtenido presenta una superficie específica BET en torno a  $500 \text{ m}^2/\text{g}$  y un volumen tanto de microporo como de mesoporo muy pronunciado, con ausencia de macroporosidad. Este material es muy homogéneo en términos de tamaño de poros. La presencia de la fibra no permite reproducir esas características en fase soportada en las condiciones ensayadas.

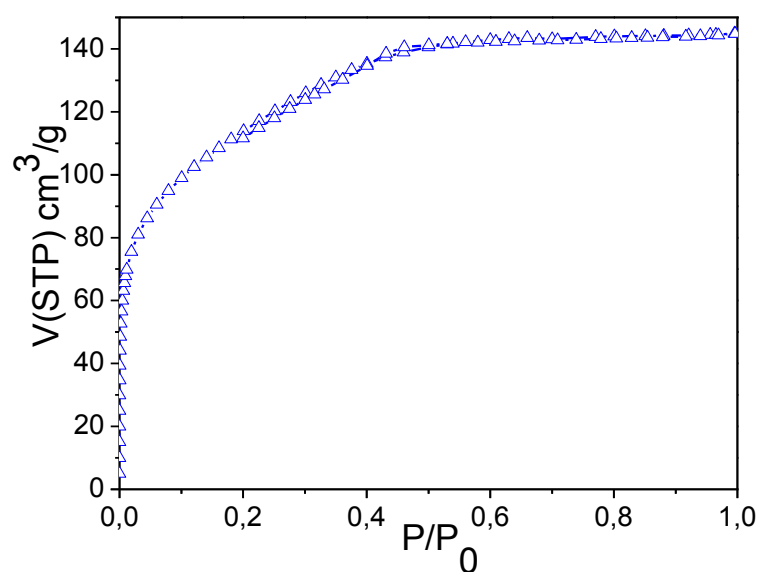


Figura 4.16. Isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno de los recubrimientos de fibra de vidrio en el sistema tensioactivo P123/TMOS (muestra 10 de la Tabla 4.6). Muestras tratadas térmicamente a  $550^\circ\text{C}$ , sección 2.2.3.1.

En un segundo grupo de ensayos se modificó la fibra de vidrio con un tensioactivo de tipo aniónico como es el dodecilsulfato sódico (SDS). Procediendo de manera similar al caso anterior modificando la fibra de vidrio con el tensioactivo P123, se obtiene un material en el que prácticamente no se produce adsorción de nitrógeno cuando se trata de caracterizar la muestra mediante las correspondientes isotermas de adsorción.



Los valores obtenidos son del mismo orden que para la adsorción obtenida en FV no modificada con tensioactivos y sometida al mismo tratamiento con TMOS en el intento de formar la capa de  $\text{SiO}_2$ . Este resultado puede interpretarse admitiendo que realmente el SDS no se asocia a la fibra debido a una débil interacción entre los grupos sulfónicos del SDS y la superficie del borosilicato de la fibra. Sin embargo, cuando la fibra de vidrio se trata previamente en medio ácido ( $\text{HCl}$  0,1 N) y luego se expone a SDS, se activa este tipo de interacción, logrando organizar el tensioactivo los recubrimientos silícicos (Figura 4.17). Se admite que en este caso la fibra tratada en medio ácido presenta carga neta superficial positiva y por tanto se favorece la interacción electrostática con el tensioactivo aniónico SDS. Así, se da lugar a la formación de una interfase organofílica en la que se puede favorecer el proceso de hidrólisis y policondensación del TMOS, recubriéndose la fibra por la capa de sílice formada. En todos los casos esta cantidad de sílice se ha calculado como la cantidad teórica de  $\text{SiO}_2$  que se formaría sobre la fibra en caso de que el precursor (TMOS) se hidrolizase y policondensase con un rendimiento del 100%, localizándose la totalidad de la sílice sobre la fibra.

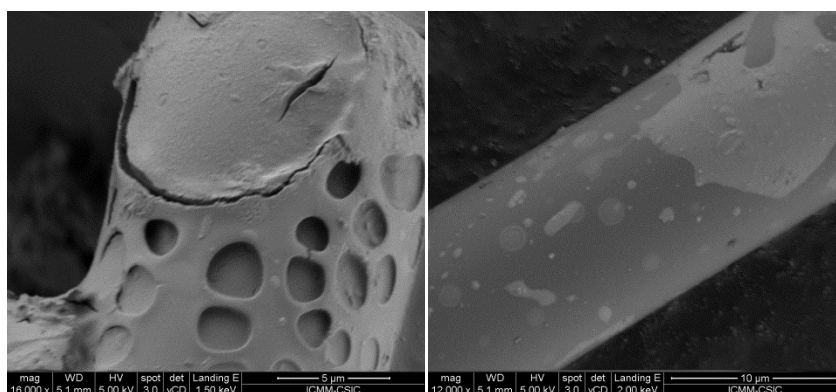


Figura 4.17. Imágenes FE-SEM de recubrimientos en FV tratada secuencialmente con  $\text{HCl}$  y el tensioactivo SDS (muestra 15, Tabla 4.6). Muestras tratadas térmicamente a  $550^\circ\text{C}$ , sección 2.2.3.1.

Sin embargo las imágenes de FE-SEM de este sistema muestran que estos recubrimientos con un contenido en sílice en torno al 5% en peso no son homogéneos (Figura 4.18). En efecto, en dichas imágenes se observan islotes de sílice sobre la fibra, lo que puede atribuirse a la existencia de una interfase FV-tensioactivo poco homogénea. En cualquier caso y a diferencia del sistema ensayado con el tensioactivo P123 o con la fibra no modificada FV, en el presente

sistema no se observa la formación de sílice separada de la fibra, lo que indica que en este caso la interfase FV-SDS conlleva un anclaje fuerte del tensioactivo SDS, manteniéndose consecuentemente la sílice generada sobre el soporte. Al incrementar el aporte de sílice en el sistema FV-HCl-SDS-TMOS 1:0,2 (muestra 14, Tabla 4.6) se obtienen recubrimientos bastante homogéneos sobre las fibras, los cuales son difíciles de poner de manifiesto por FE-SEM debido a que son perfectamente continuos (Figura 4.18). El espesor del recubrimiento se puede determinar en una fibra cortada resultando ser de unos cientos de nanómetros (Figura 4.18 c). Se observa una acumulación de sílice en el recubrimiento cuando hay zonas de contacto entre dos más fibras, mostrando la presencia de zonas preferentes para la formación de la matriz silícica (Figura 4.19). En resumen, esta metodología empleando activación de la FV con HCl y empleando seguidamente el tensioactivo aniónico SDS permite obtener recubrimientos por tratamiento con TMOS bastante homogéneos, siempre que se haya tenido en cuenta que las fibras de vidrio hayan sido bien dispersadas en el medio de síntesis.

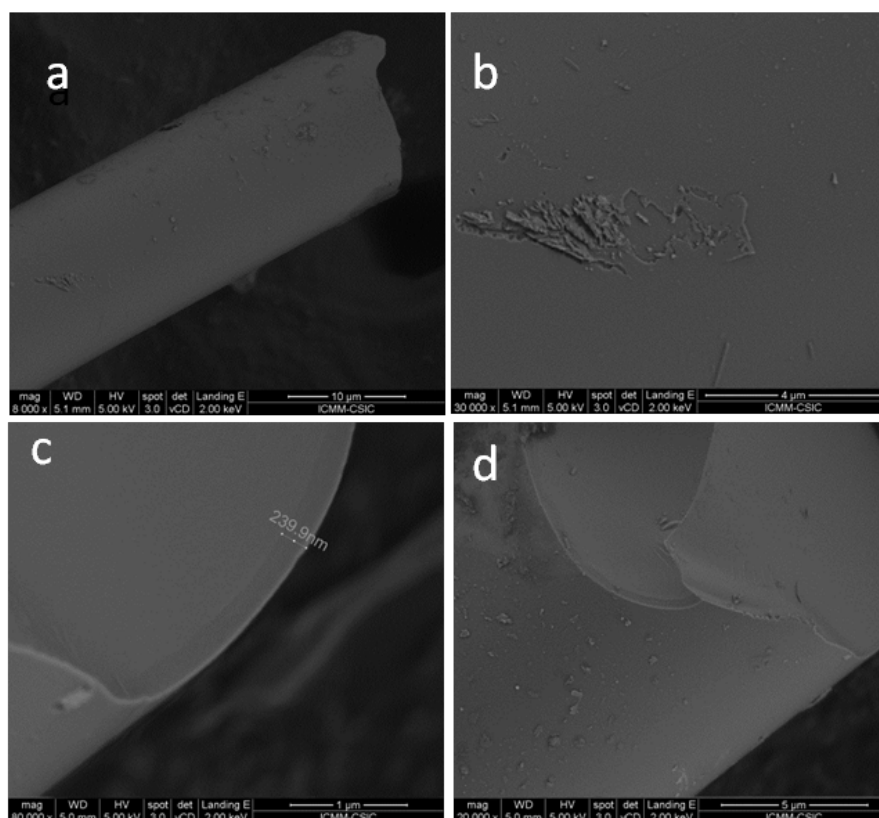


Figura 4.18. Imágenes FE-SEM de recubrimientos en FV tratada secuencialmente con HCl y el tensioactivo SDS (muestra 14, Tabla 4.6). Muestras tratadas térmicamente a 550°C, sección 2.2.3.1.

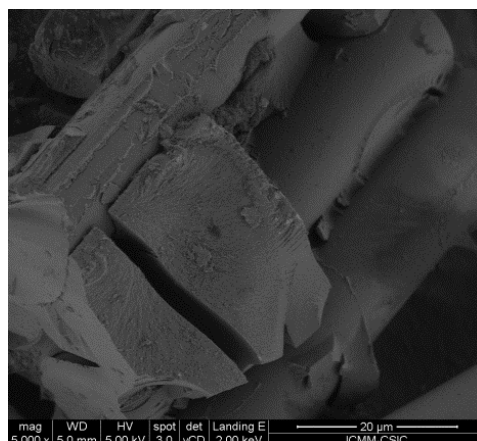


Figura 4.19. Imágenes obtenidas en FE-SEM de una zona donde se han agregado varias fibras en recubrimientos sobre fibra de vidrio (FV) tratada secuencialmente con HCl y el tensioactivo SDS (muestra 14, Tabla 4.6). Muestras tratadas térmicamente a 550°C, sección 2.2.3.1.

Las isothermas de adsorción-desorción de las muestras basadas en recubrimientos sobre fibra de vidrio (FV) tratada secuencialmente con HCl y el tensioactivo SDS (muestras 14 y 15, Tabla 4.6), presentan una baja adsorción de nitrógeno y por tanto los errores experimentales dan lugar a imprecisiones con estos sistemas (Figura 4.20). No obstante estos resultados apuntan a una tendencia tipo IV (de Boer, 1958) y una superficie específica BET muy baja en el orden de 1-3 m<sup>2</sup>/g. La forma de la isoterma apunta a la presencia de mesoporos para las nanoarquitecturas preparadas a partir de FV pretratada y posteriormente modificada con el tensioactivo SDS. Este resultado señala por tanto la posibilidad de formación de recubrimientos que podrían ser adecuados para aplicaciones sencillas, como por ejemplo la coloración permanente de fibras de vidrio, donde un colorante orgánico podría permanecer atrapado entre los poros y preservado así frente a la degradación de la luz o incluso para aplicaciones más avanzadas a través de la posible funcionalización mediante reacciones de injerto de especies sensoras a través de los grupos Si-OH ligados al recubrimiento silícico.

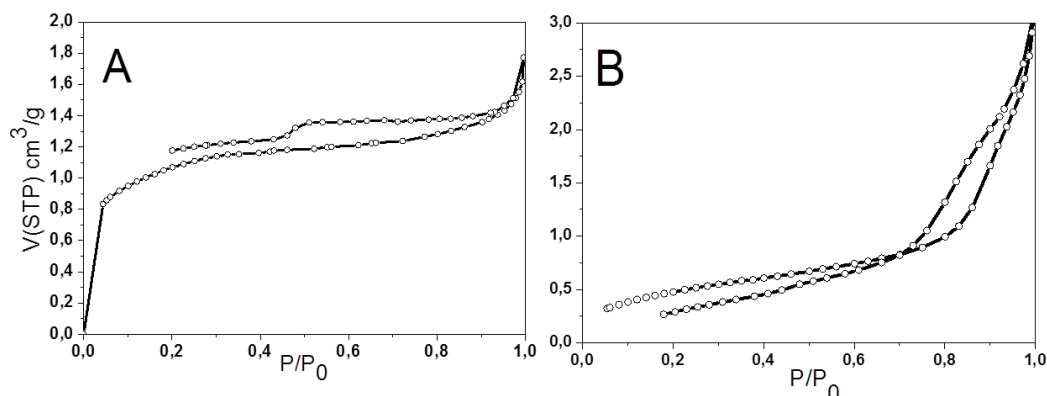


Figura 4.20. Isothermas de adsorción de nitrógeno de recubrimientos en FV tratada secuencialmente con HCl y el tensioactivo SDS (muestras 14 (A) y 15 (B) en la Tabla 4.6). Muestras tratadas térmicamente a 550°C, sección 2.2.3.1.

Se ha observado que el empleo de fibras de vidrio FV, modificadas con un tensioactivo de tipo catiónico (CTAB) permite formar recubrimientos de sílice cuyas superficies no presentan rugosidades, aunque pueden presentar algún tipo de discontinuidad en el recubrimiento (Figura 4.21). Esto puede estar relacionado con la presencia de puntos preferentes para el crecimiento del recubrimiento de sílice. En este sentido, ya se ha comentado en los ensayos con SDS que las zona de contacto entre varias fibras actúan como centros de agregación donde se acumulan partículas de sílice. Por ello, dada la tendencia de las fibras de vidrio a formar madejas, se hace necesario una vez más lograr una buena desagregación de fibras, tratando de favorecer así la homogeneidad del recubrimiento.

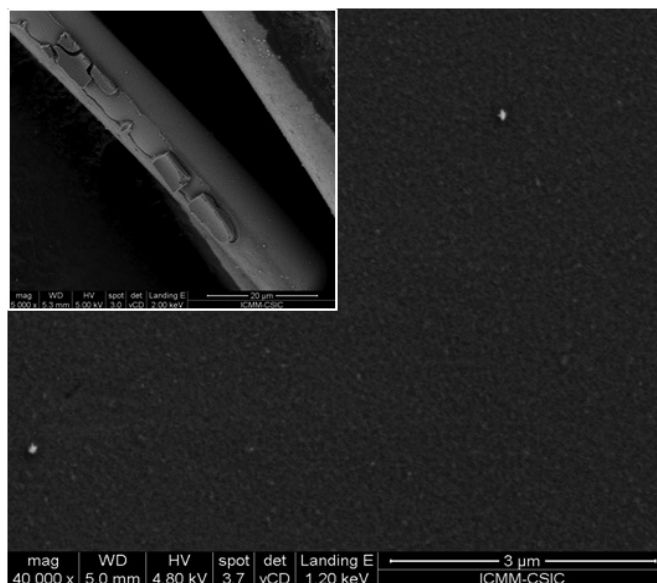


Figura 4.21 Imágenes FE-SEM de fibra de vidrio recubierta secuencialmente con el tensioactivo CTAB y TMOS (muestra 3, Tabla 4.6). Muestras tratadas térmicamente a 550°C, sección 2.2.3.1.

Las nanoarquitecturas preparadas a partir de FV modificado con CTAB muestran nuevamente isothermas clasificables como tipo IV en la clasificación de Boer (de Boer 1958), con recubrimientos que contienen mesoporos. En este caso, las mismas proporciones iniciales de tensioactivo (CTAB) y alcóxido precursor (TMOS), pero en ausencia de fibra (blanco correspondiente a la muestra 7, Tabla 4.6) presentan un área específica muy baja. Resultados parecidos se obtienen en recubrimientos donde el tensioactivo no está presente, o sea en el tratamiento directo de la fibra de vidrio con el precursor (TMOS) (muestra 1, Tabla 4.6) (Figura 4. 22).

Esto se debe a que la capa de silicio crece sobre la interfase organofílica de modo que una vez que el sistema es calcinado, se produce la generación de huecos dentro del recubrimiento que dotan así a la nanoarquitectura de porosidad en el rango de mesoporos. La tendencia afilada en la isoterma para presiones relativas por encima de 0,95 apunta también a la presencia de macroporos en el recubrimiento. Estos macroporos podrían estar asociados a la presencia de discontinuidades o a irregularidades en el recubrimiento, como se observó en las imágenes de FE-SEM (Figura 6). Este resultado apunta claramente a que la metodología aplicada permite obtener nanoarquitecturas formadas por recubrimientos mesoporosos de sílice sobre

microfibras de borosilicato. Este tipo de recubrimientos no se producen si alguno de los componentes (FV, CTA, TMOS) no están presentes a la vez.

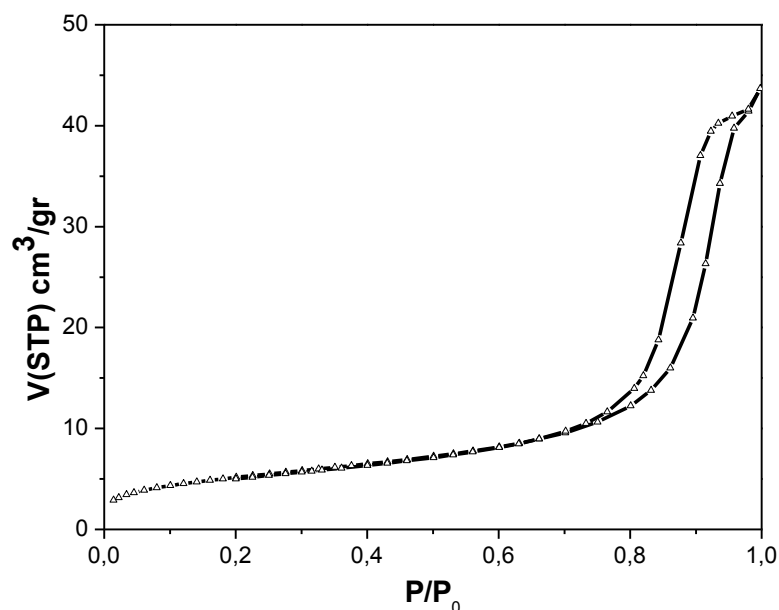


Figura 4.22. Isotermas de adsorción de nitrógeno de recubrimientos en FV tratada secuencialmente con el tensioactivo CTAB y con el precursor TMOS (muestra 3 en la Tabla 4.6). Muestras tratadas térmicamente a 550°C, sección 2.2.3.1.

En un intento de mejorar las características del recubrimiento y a fin de reducir la presencia de macroporos se han desarrollado diversas experiencias con otras interfases organofílicas basadas en CTAB. Así, se han activado las fibras FV con ácidos o con bases a fin de fomentar la presencia de hidroxilos superficiales en la fibra y de facilitar el anclaje y organización del tensioactivo sobre la superficie con el objetivo de optimizar el ensamblado de la sílice formada. Por ejemplo, el empleo de fibra de vidrio tratada en medio básico y seguidamente con CTAB da lugar a recubrimientos continuos sobre la fibra, si bien estos recubrimientos presentan zonas con marcadas irregularidades (Figura 4.23).

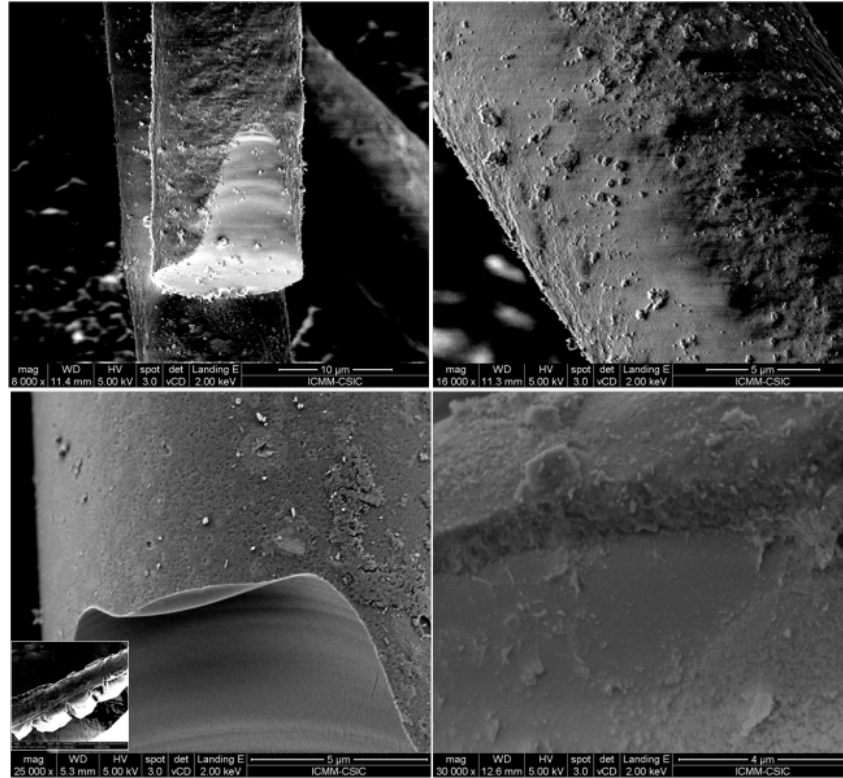


Figura 4.23. Imágenes FE-SEM de fibra de vidrio FV tratada en medio básico y seguidamente con CTAB y TMOS (muestra 13, Tabla 4.6). Muestras tratadas térmicamente a 550°C, sección 2.2.3.1.

Por otra parte, el empleo de fibra de vidrio previamente tratada en medio ácido y posteriormente con CTAB da lugar a interfases sobre las que también se generan recubrimientos de sílice tras el tratamiento con TMOS (Figura 4.24). En este caso se produce un recubrimiento irregular, donde la sílice formada será presente a veces en bloques desiguales y en otras ocasiones con recubrimientos continuos y homogéneos con un espesor estimado de la capa depositada inferior a una micra.

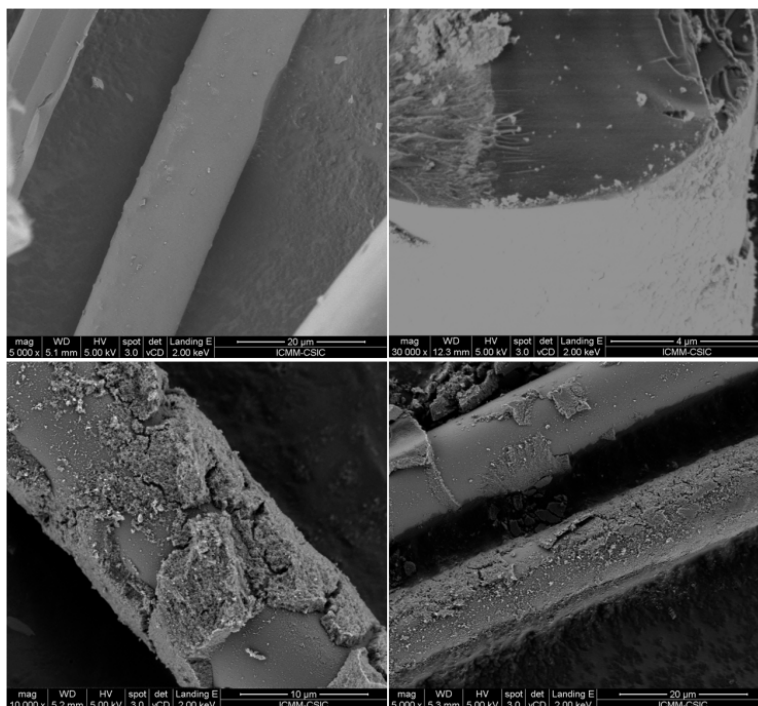


Figura 4.24. FE-SEM de fibra de vidrio FV tratada en medio ácido y seguidamente con CTAB y TMOS (muestra 13 de la Tabla 4.6). Muestras tratadas térmicamente a 550°C, sección 2.2.3.1.

Las correspondientes isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno presentan de nuevo una tendencia de tipo IV (de Boer y col., 1958) con un ciclo de histéresis entre las ramas de adsorción y desorción bien definido. La tendencia de los valores de altas presiones relativas de nuevo aquí apunta a la presencia de macroporosidad, que puede estar asociada a la presencia de las irregularidades detectadas en el recubrimiento. Por otro lado, las muestras equivalentes tratadas en medio ácido presentan también isothermas del mismo tipo con la presencia evidente de un recubrimiento mesoporoso. La Figura 4.25 compara las correspondientes isothermas para recubrimientos con CTAB en fibras previamente activadas medio ácido (HCl) y en medio básico (NaOH).



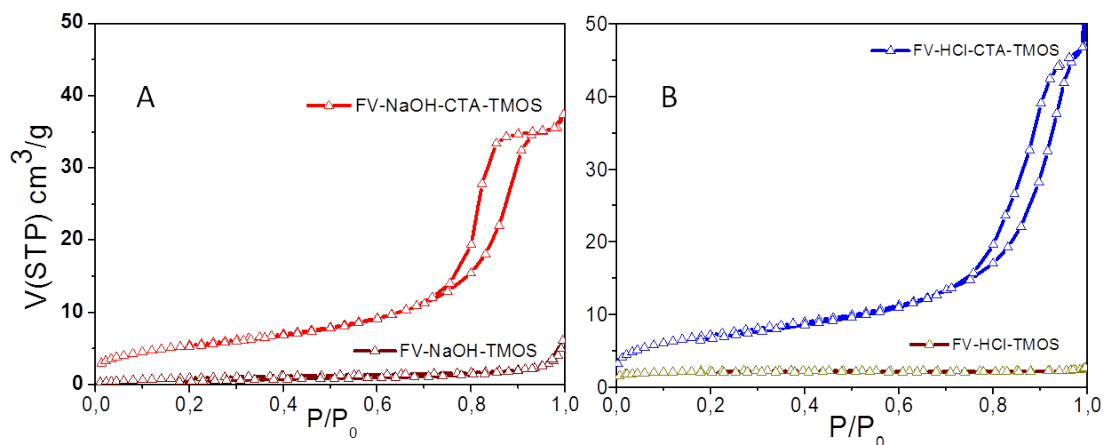


Figura 4.25. Isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno para recubrimientos de fibra de vidrio (FV) previamente activadas en medio básico (A) y en medio ácido (B). Experiencias con el tensioactivo CTAB y tratamiento con TMOS. (muestra 3, Tabla 4.6). Muestras tratadas térmicamente a 550°C, sección 2.2.3.1.

Este estudio deja claro que el empleo de interfases con el tensioactivo CTAB originadas a partir de fibras de vidrio tratadas en medio ácido o alcalino favorecen la formación de recubrimientos en forma de grandes agregados de NPs que pueden dar lugar a discontinuidades en el recubrimiento y por tanto no parecen aconsejables como método general de síntesis.

Sin embargo, las interfases fibra de vidrio-CTAB dan lugar a recubrimientos aceptables formando en general depósitos continuos y homogéneos. Al objeto de optimizar las condiciones de estos recubrimientos se han ensayado distintas concentraciones de precursor TMOS (Tabla 4.6, muestras 3,4 y 5). Bajando la cantidad de precursor TMOS, se producen consecuentemente recubrimientos de espesor cada vez menor observándose que para una relación inicial FV:TMOS de 1:0,1 se generan las capas de recubrimiento mas homogéneas (Figura 4.26B). El espesor del recubrimiento se reduce en este caso a unos pocos cientos de nanómetros. El recubrimiento preparado con la proporción inicial FV:TMOS de 1:0,05 presenta sin embargo discontinuidades con formación de agregados de NPs de sílice (Figura 4.26C). En este caso parece ser que la cantidad de precursor es demasiado pequeña para lograr la formación de un recubrimiento completo suficientemente homogéneo. A pesar de esto, las nanopartículas están bien distribuidas en la superficie de la fibra. En el sistema FV:TMOS de 1:0,1, la isoterma de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> no llega

a saturar sus valores de volumen de gas adsorbido para presiones relativas altas y su ciclo de histéresis está lejos de ser fácil de discernir (Figura 4.27). Este hecho es probablemente debido a que la relación de masas entre el recubrimiento de sílice y la masa del soporte (fibra FV, *bulk* no adsorbente) es muy baja. Se debe recordar que debido al bajo contenido en sílice, el comportamiento mayoritario de la isoterma debe asociarse a la fase masiva de la fibra de vidrio desnuda. Cuando la proporción de sílice aportada se reduce hasta valores en torno al 5% en masa con respecto a la fibra de vidrio, se observan comportamientos en la adsorción de nitrógeno correspondientes a un conjunto de fibras FV. De nuevo hay que insistir en que en estas condiciones, es difícil obtener isothermas de adsorción de nitrógeno con valores realistas. Para tratar de minimizar estos problemas para la medida experimental se introdujo la mayor cantidad admisible de material en el bulbo de medida, a fin de obtener valores de volumen adsorbido no estocásticos. Cuanto mayor es la masa expuesta al adsorbato, mayor es la señal detectada y, por tanto, mayor es la relación señal/ruido. La isoterma así obtenida corresponde aquí también al tipo IV (de Boer y col., 1958), en la que se puede detectar un ciclo de histéresis, pero que presenta además una componente indicativa de macroporosidad. El volumen total de poro adsorbido es muy bajo, como era de esperar para cantidades bajas de sílice incorporada en el recubrimiento estudiado.

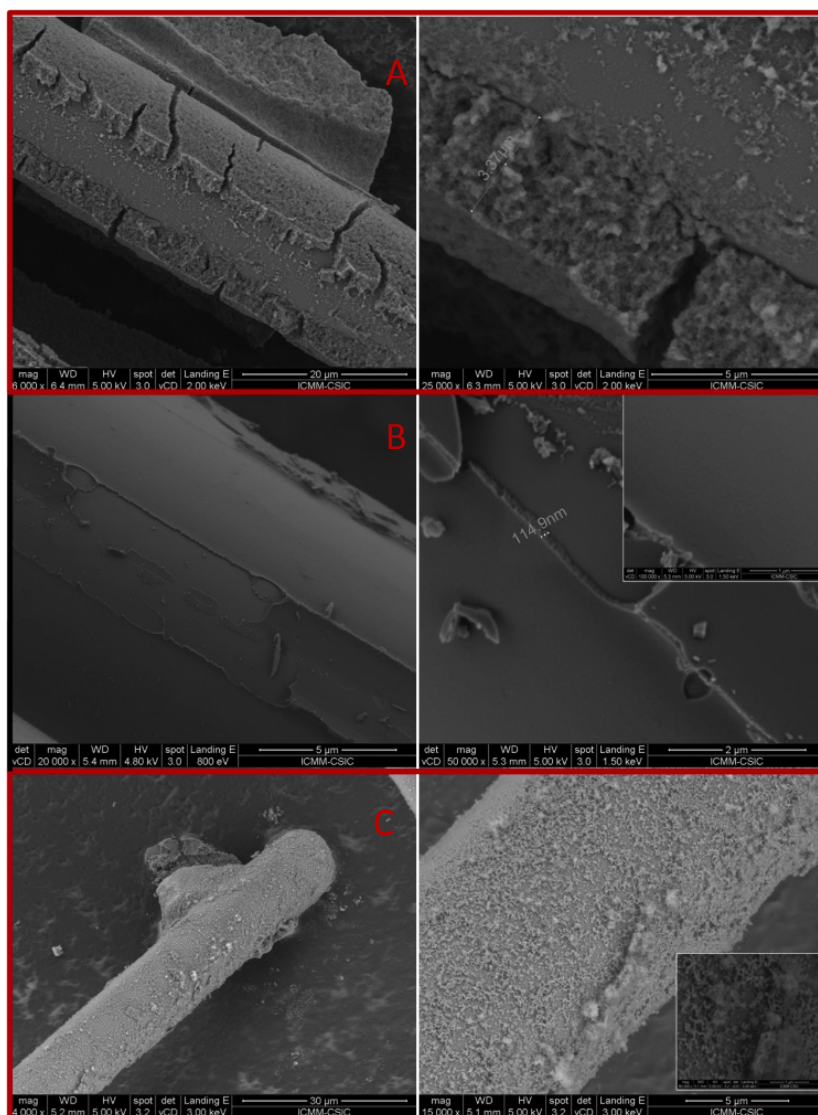


Figura 4.26. Imágenes FE-SEM de recubrimientos en FV tratada secuencialmente con el tensioactivo CTAB y con el precursor TMOS para distintas relaciones en masa FV/TMOS: 1:0,2 (A); 1:0,1 (B) y 1:0,05 (C), correspondientes a las muestras 3,4 y 5 (Tabla 4.6). Muestras tratadas térmicamente a 550°C, sección 2.2.3.1

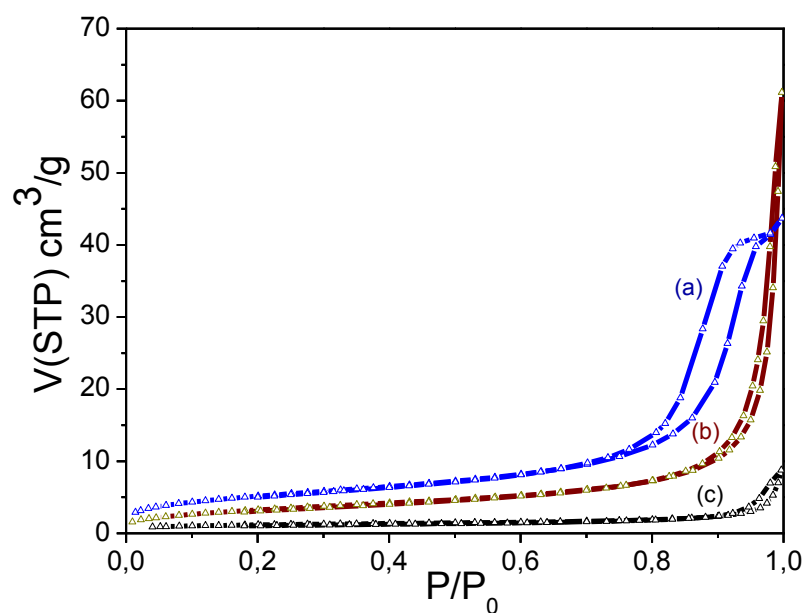


Figura 4.27. Isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno de recubrimientos en FV tratada secuencialmente con el tensioactivo CTAB y con el precursor TMOS para distintas relaciones en masa FV/TMOS: 1: 0,2 (A); 1:0,1 (B) y 1:0,05 (C), correspondientes a las muestras 3,4 y 5 (Tabla 4.6). Muestras tratadas térmicamente a 550°C, sección 2.2.3.1

A fin de de optimizar el proceso y tratando de esclarecer el mecanismo de formación de este tipo de nanoarquitecturas, se selecciona la concentración de precursor con la relación FV/TMOS 1:0,2 para realizar la síntesis a tiempos mayores de gelificación (72 en lugar de 24 horas). Este tiempo ha sido estimado suficiente para lograr la formación de hemimicelas maduras sobre la superficie de una sílice como la estudiada por Levitz y colaboradores (1984). Las imágenes obtenidas en FE-SEM de la muestra resultante (Figura 4.28) muestran la formación de un recubrimiento homogéneo con un espesor de unos 500 nm para este tiempo de 72 horas de crecimiento del recubrimiento.

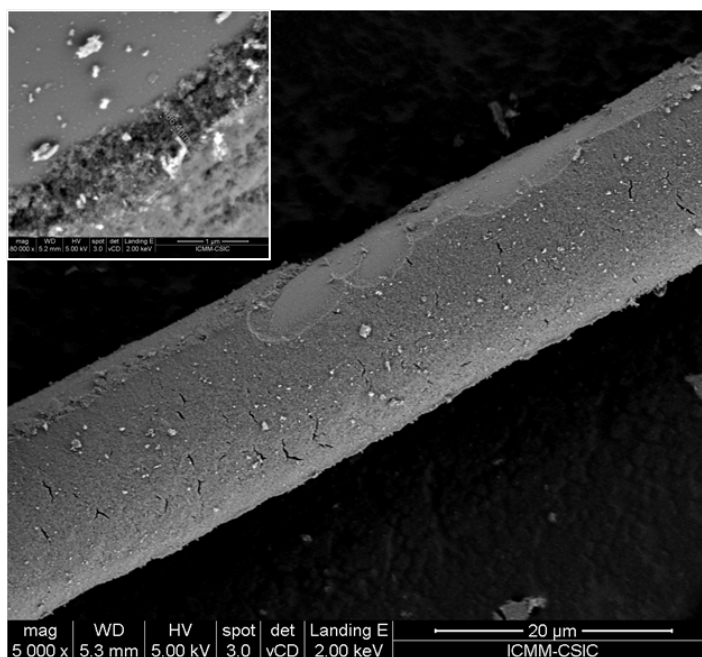


Figura 4.28. Imágenes FE-SEM de recubrimientos en FV tratada secuencialmente con el tensioactivo CTAB y con el precursor TMOS para la relación en masa FV/TMOS: 1: 0,2 en tratamientos de 72 h. La muestra observada corresponde a la número 6 (Tabla 4.6). Muestras tratadas térmicamente a 550°C, sección 2.2.3.1

La correspondiente isoterma de adsorción-desorción de nitrógeno (Figura 4.29) mantiene la tendencia principal de la serie, evidenciando mesoporosidad, pero esta vez los valores a presiones relativas máximas ( $<0.9 P/P_0$ ) no ascienden de forma continua sino que mantienen su valor constante en torno a  $40 \text{ cm}^3/\text{g}$ , es decir que en este caso la isoterma alcanza la saturación. Este fenómeno es remarcable ya que la saturación de la isoterma apunta a que el recubrimiento debe ser homogéneo y a que no presenta en su superficie craqueos o irregularidades.

Los resultados mostrados en este estudio para tiempos más largos de síntesis parece ser posible optimizar la calidad del recubrimiento, tal vez debido a que la formación y maduración de micelas tenga relevancia en el proceso (Levitz y col. 1984). Esto demuestra que existe una clara influencia de la interfase organofílica en el proceso de formación de la nanoarquitectura ya que la sílice debe de ir condensando en la misma localizada cerca de la superficie de la fibra. En relación con lo anteriormente comentado para nanoarquitecturas basadas en anatasa mesoporosa soportada sobre obleas de silicio, el tiempo juega a favor de la formación de estructuras mesoporosas

bien definidas. La superficie se hace cada vez más homogénea cuando se deja evolucionar el sistema a tiempos más largos, como también se indicó en la formación de depósitos de anatasa confinados entre el soporte y una superficie densa. En el caso de la fibra de vidrio recubierta por sílice, las capas de recubrimiento se hacen, además, más delgadas, pero a diferencia de lo observado en las obleas de silicio existe una afinidad moderada entre la superficie del soporte y el compuesto orgánico, así que pueden ensayarse tiempos más prolongados de síntesis sin tantos inconvenientes. En este aspecto, debe considerarse que posiblemente las fibras de vidrio presenten mayor densidad de grupos hidroxilos (Si-OH) que la superficie de las láminas de silicio policristalino.

Por otra parte, puede considerarse que los procesos de condensación de la sílice a partir de sus alcóxidos precursores son más rápidos que los del gel estabilizado precursor de  $\text{TiO}_2$  que ha sido empleado en la formación de los recubrimientos en obleas de silicio (Capítulo 3). Este hecho desaconseja el uso de ácidos o bases para la activación de la fibra de vidrio, ya que se pueden crear centros superficiales sobre los que se catalice la condensación del precursor de sílice, lo que podría impedir una buena homogenización entre los monómeros activos y los porógenos o agentes estructurantes (tensioactivos).

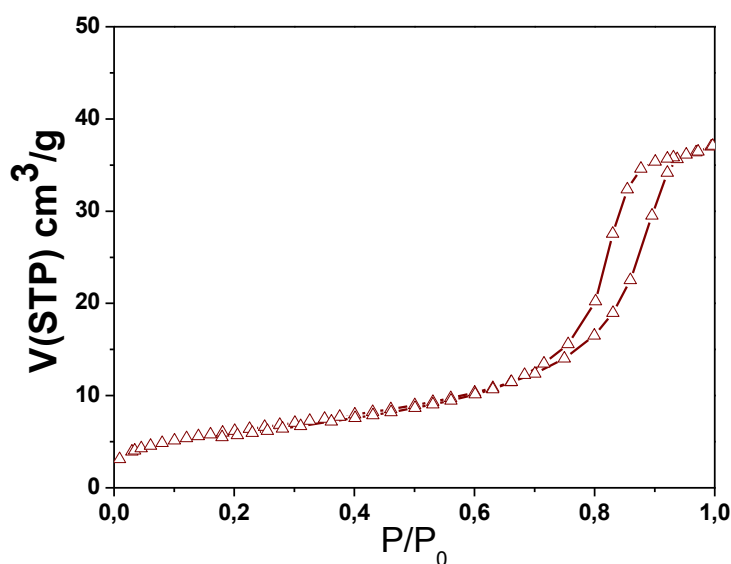


Figura 4.29. Isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno de recubrimientos en FV tratada secuencialmente con el tensioactivo CTAB y con el precursor TMOS para la relación en masa FV/TMOS 1:0,2 en tratamientos de 72 h. La muestra observada corresponde a la número 6 (Tabla 4.6). Muestras tratadas térmicamente a 550°C, sección 2.2.3.1.

La presencia del agente tensioactivo estructurante, en concentraciones por debajo de su concentración micelar crítica, parece dirigir al proceso de formación de micelas tan solo sobre el soporte silícico, en un proceso similar al reportado para la formación de estructuras tipo MCM (Monnier y col., 1993). El mecanismo de formación de mesoporos parece estar dirigido por la síntesis de NPs que limitan su crecimiento debido a la presencia del compuesto orgánico, por lo que podría proponerse un mecanismo que dirija la condensación de los oligómeros vivos de silicio hacia NPs agregadas limitando estos agregados por la presencia de la interfase orgánica/FV. Podría asumirse que se produce una estabilización de las NPs formadas mediante impedimento estérico, formando huecos de diferente tamaño y forma (Li y col., 2013). La posterior calcinación y la consecuente desaparición de la fase orgánica daría lugar a huecos en el interior de la capa formada generando poros en el rango de los micro- y meso-poros. Puede postularse que el mecanismo de formación de las nanoarquitecturas se debe a un crecimiento de nanopartículas de sílice, limitado por la presencia del tensioactivo en la proximidad de la fibra de vidrio (interfase tensioactivo/FV).

Este posible mecanismo de formación del recubrimiento ha sido contemplado para realizar depósitos sobre fibra de vidrio de NPs de sílice ya formadas. Se empleó la sílice comercial LUDOX<sup>®</sup>, formada por una suspensión de NPs de sílice coloidal de tamaño homogéneo entre 20-24 nm de diámetro. La isoterma de adsorción-desorción de nitrógeno obtenida para este tipo de recubrimientos (Figura 4.30) es de tipo IV de nuevo, análoga a las isotermas obtenidas precisamente para el recubrimiento secuencial con CTAB y con el precursor TMOS para la relación en masa FV/TMOS: 1:0,2 en tratamientos de 72 h.

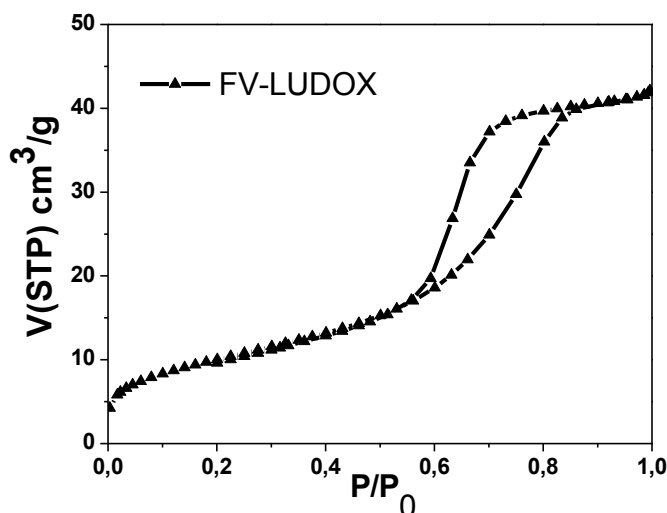


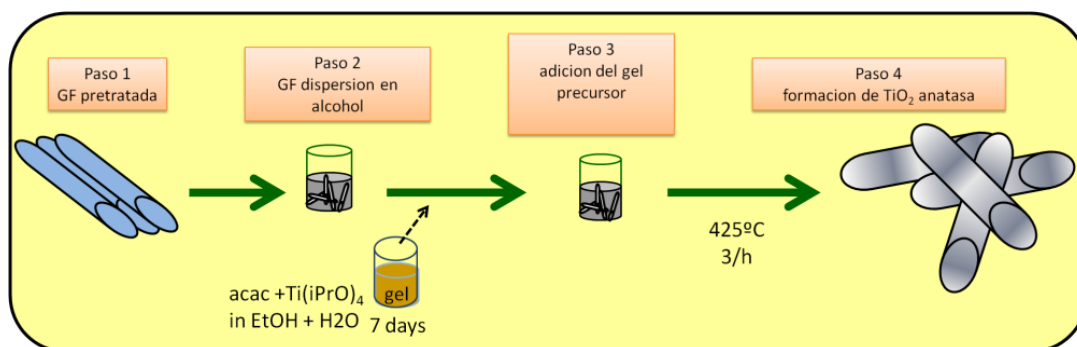
Figura 4.30. Isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno en recubrimientos de NPs de sílice sobre FV empleando Ludox en lugar de TMOS como fuente de sílice, es decir en ausencia de tensioactivo (corresponde a la muestra 2 de la Tabla 4.6, con una relación FV/SiO<sub>2</sub> = 0,2).

#### 4.2.3. Recubrimientos mesoporosos de TiO<sub>2</sub> en fibras de vidrio dispersas (FV)

Una vez probada la viabilidad de formación de recubrimientos silícicos mesoporosos sobre fibras de vidrio dispersas (FV) mediante la estrategia de depósito previo de una capa de tensioactivo, se ha estudiado su aplicabilidad en recubrimientos de TiO<sub>2</sub>. Como se comentó en la Sección 1 de este Capítulo 4, los óxidos de titanio mesoporosos son un material en auge debido a su bajo coste, compatibilidad medioambiental, polimorfismo, estabilidad térmica y química, así como a sus excelentes propiedades ópticas y electrónicas (Ren y col., 2012). En un primer ensayo se han utilizado FV modificadas con CTAB y se ha procedido a realizar la impregnación de las mismas utilizando el mismo sistema de gel precursor de óxido de titanio empleado en la preparación de los recubrimientos ya descritos sobre soportes de silicio policristalino (#4.1). Para ello se ha utilizado un precursor de TiO<sub>2</sub> (isopropóxido de titanio) en presencia de acetilacetato al que se le añade la mitad del agua estequiométrica y se deja estabilizar protegiendo la muestra a la exposición de la luz. Las fibras modificadas con el correspondiente tensioactivo se impregnan mediante inmersión en una fracción del gel diluida en etanol absoluto y se mantienen en agitación hasta que desaparece el líquido del medio. Las muestras finalmente se



secan a 60°C antes de calcinar el material a 425°C bajo un flujo continuo de aire (Figura 4.32).



Esquema 4.32. Procedimientos de síntesis de los recubrimientos basados en fibra de vidrio recubierta por NPs de TiO<sub>2</sub>.

Otros ensayos de adición de diversos precursores de titanio, como por ejemplo etóxido de Ti (IV), dieron lugar a recubrimientos de espesor variable, ya que el proceso de hidrólisis del precursor es difícil de controlar y con frecuencia transcurre de manera muy rápida e incontrolada (Figura 4.33).

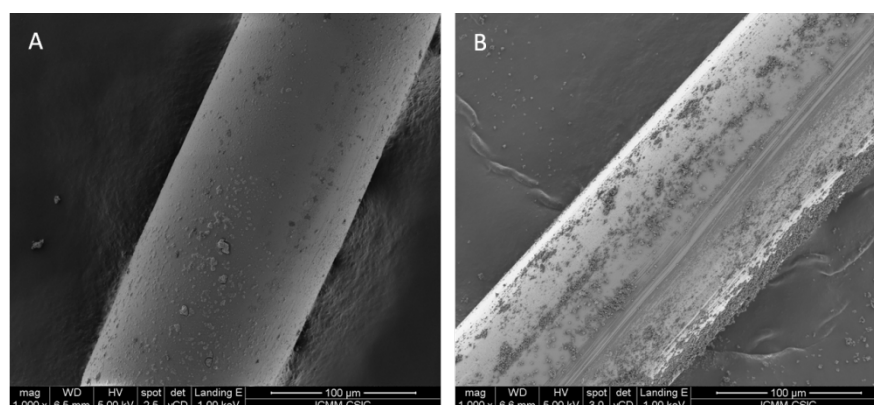


Figura 4.33. Imágenes FE-SEM de recubrimientos de FV previamente modificada con CTAB, tratada con los siguientes precursores de TiO<sub>2</sub>: A) FV-CTA tratada con etóxido de titanio y B) FV-CTA TiPOTi.

Los recubrimientos han sido caracterizados mediante DRX (Figura 4.34), observándose que el material formado a partir del gel precursor muestra una reflexión centrada en 25,5 grados 2θ (0,34 nm) y un segundo pico centrado en 37,0 grados 2θ (0,24 nm), ambos asignables a TiO<sub>2</sub> (fase anatasa), no detectándose otras reflexiones asignables a polimorfos no deseados, como sería el caso de la fase rutilo (Spurr y Myers, 1957). En el caso del material formado sobre fibra de vidrio

directamente modificada con CTAB, también se detectan los mismos picos de difracción que en el gel tomado como blanco, aunque en este caso se observa una señal de fondo intensa en el difractograma. Se detecta igualmente una banda de difracción ancha y difusa entre 20 y 40 grados  $2\theta$  que debe atribuirse a un material de carácter amorfo asociado a la fibra de vidrio. En el correspondiente difractograma del sistema FV-TiO<sub>2</sub> se detecta tenuemente la presencia de anatasa, asumiéndose que se forma una menor proporción de dióxido de titanio soportado en estos sistemas.

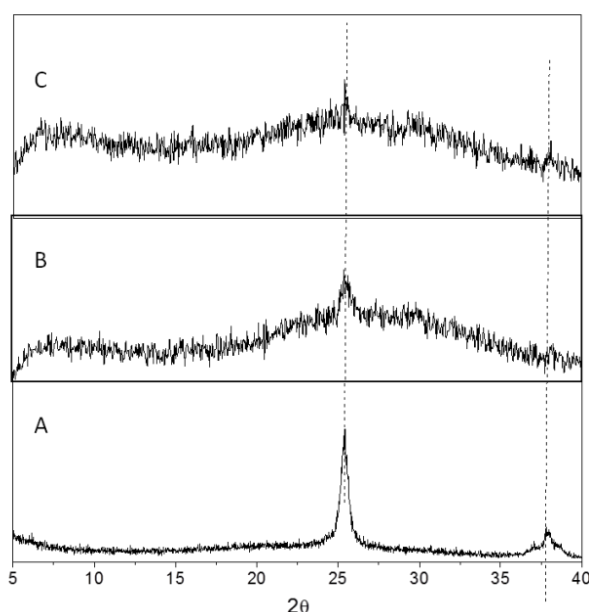


Figura 4.34. Difractogramas de rayos X del gel precursor de TiO<sub>2</sub> calcinado (A), del recubrimiento FV-CTAB tratado con el gel precursor de TiO<sub>2</sub> y posterior calcinación(B), y del sistema anterior preparado en las mismas condiciones pero en ausencia de tensioactivo(C).

El espectro de absorción en la región UV-VIS de las fibras de vidrio FV recubiertas de anatasa, preparadas ya sea a partir de FV desnuda o modificada con CTAB muestra solamente ligeras diferencias con respecto al de la anatasa pura obtenida por tratamiento térmico del gel precursor (Figura 4.35). Así, el sólido obtenido a partir del gel precursor presenta un máximo de absorción en 355 nm mientras que en la anatasa ensamblada a las fibras, el máximo de absorción se desplaza a valores ligeramente menores de longitud de onda. Este desplazamiento espectral hacia el UV se puede adscribir interacciones entre la fase TiO<sub>2</sub> y la sílice (Jaroenworuluck y col., 2006).

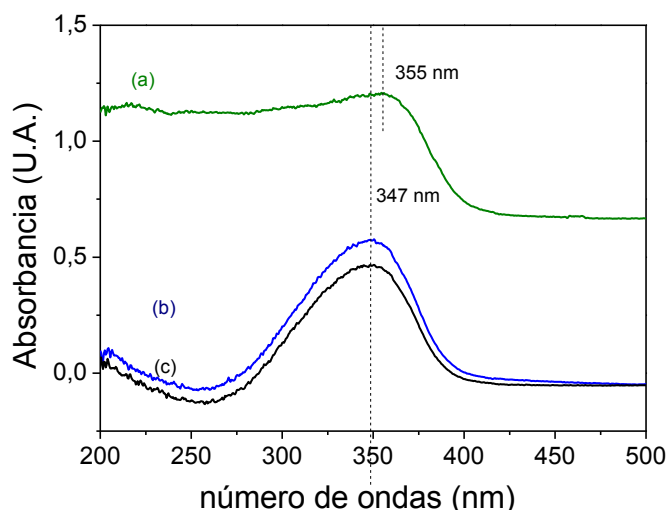


Figura 4.35. Espectro de absorción UV-VIS de (a) gel precursor de  $\text{TiO}_2$  calcinado, (b) FV modificada con CTAB y  $\text{TiO}_2$  empleando dicho gel precursor FV-CTA- $\text{TiO}_2$  y (c) FV modificada de igual manera con el gel precursor de  $\text{TiO}_2$  pero en ausencia de CTAB.

De una manera práctica, cuando la cantidad inicial de gel precursor de  $\text{TiO}_2$  que se aplica en los recubrimientos se reduce (empleando por ejemplo 100 microlitros de gel por gramo de fibra de vidrio inicial), se obtienen recubrimientos continuos y homogéneos sobre la fibra de vidrio FV (Figura 4.36A). Mediante observación mediante EDX(acoplado al equipo FE-SEM) de titanio puede detectarse la presencia y distribución uniforme de este elemento en los depósitos de  $\text{TiO}_2$  sobre la superficie de las fibras empleando este tipo de dilución con bajo contenido en el precursor (Figura4.36B). Una imagen ampliada de la superficie de las fibras (Figura4.36C) muestra la textura granular propia de recubrimientos formados por nanopartículas (Medina-Valtierra y col., 2007). Esta disposición, similar a la obtenida en los sistemas preparados y analizados en la Sección 4.1 de este capítulo, apunta hacia la presencia de un recubrimiento estructurado comparable al descrito en la mencionada Sección.

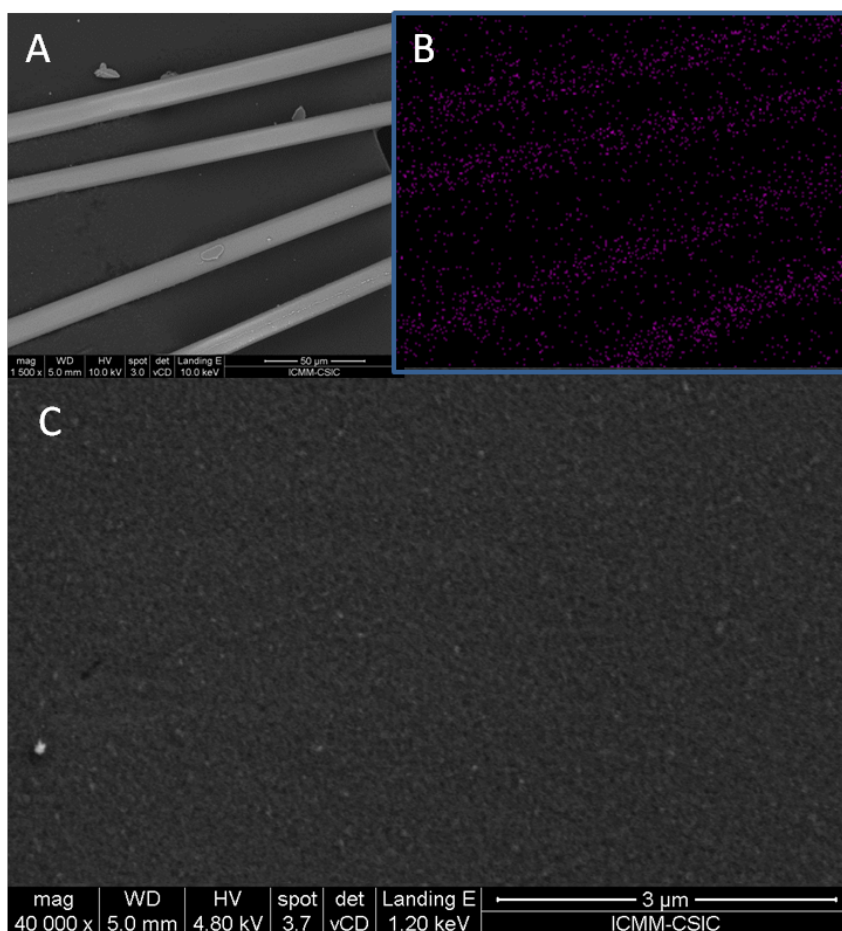


Figura 4.36. Imágenes FE-SEM del recubrimiento de FV modificada con CTAB en muestras de precursor a elevada dilución (100 μL/g): A) vista general de unas fibras modificadas, B) visualización de Ti mediante EDX sobre la imagen A, C) vista de la superficie de la fibra.

Cuando los recubrimientos se realizan con el precursor muy diluido, lógicamente se obtienen recubrimientos de bajo espesor donde la cantidad de  $\text{TiO}_2$  presente es muy baja, siendo muy difícil la caracterización por DRX al objeto de determinar la naturaleza de la fase cristalina formada. Para verificar la formación de anatasa sobre FV se ha utilizado espectroscopía Raman. Esta técnica permite focalizar la región a analizar en la superficie de la FV con la ayuda de un microscopio óptico, mostrando la presencia de las bandas características de los modos de vibración de  $\text{TiO}_2$  en la fase anatasa (Figura 4.37).

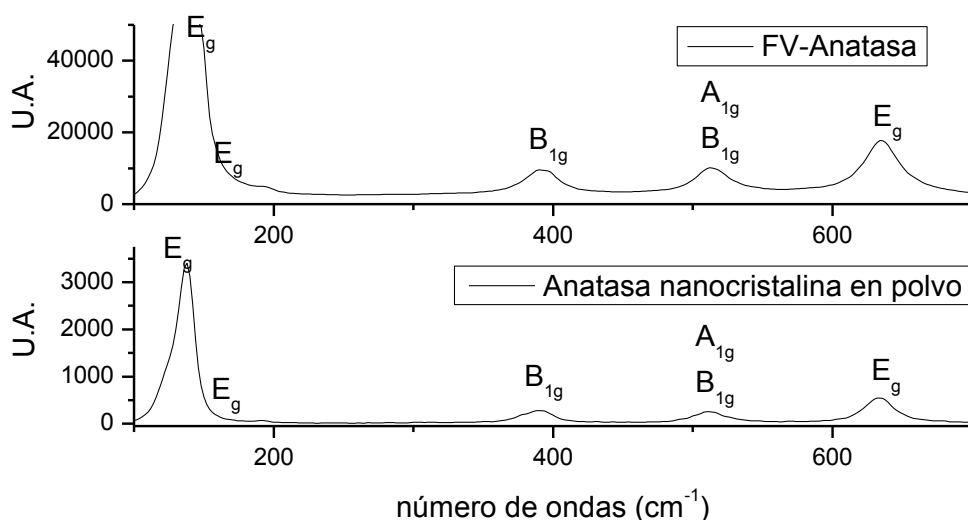


Figura 4.37. Espectro Raman de anatasa en polvo (A) y del recubrimiento de  $TiO_2$  modificado previamente con CTAB y empleando el precursor de  $TiO_2$  a elevada dilución (100  $\mu L/g$ ).

En la Sección 4.1 se observó que cuando se preparan recubrimientos de  $TiO_2$  sobre soportes de silicio la modificación con el tensioactivo P123 resultaba ser la modificación más adecuada para generar mesoporosidad. Por esta razón se ha ensayado este tensioactivo para modificar la fibra de vidrio FV, aplicando idéntica metodología a la empleada con CTAB y precursor de  $TiO_2$ . En este caso se han obtenido recubrimientos homogéneos y continuos de muy pocos nanómetros de espesor, por lo que resultan muy difíciles de caracterizar con detalle. Las imágenes FE-SEM muestran la gran homogeneidad de este tipo de recubrimiento (Figura 4.38). En esta Figura se muestra una zona dañada que permite comprobar la presencia y espesor del recubrimiento. A más aumentos (Figura 4.38 B, C y D) se intuye un aspecto granular del recubrimiento. Se puede suponer que el recubrimiento será poroso al igual que ocurría en soportes de silicio, aunque los ensayos de análisis de la porosidad mediante isoterma de adsorción de nitrógeno ofrecen resultados inadecuados en términos de relación señal/ruido. El empleo de otras técnicas de análisis de porosidad, como la elipsometría empleada en la caracterización de  $TiO_2$  sobre láminas de silicio, tampoco es adecuado debido a la curvatura del sustrato que impide tener señal de refracción con los instrumentos disponibles.

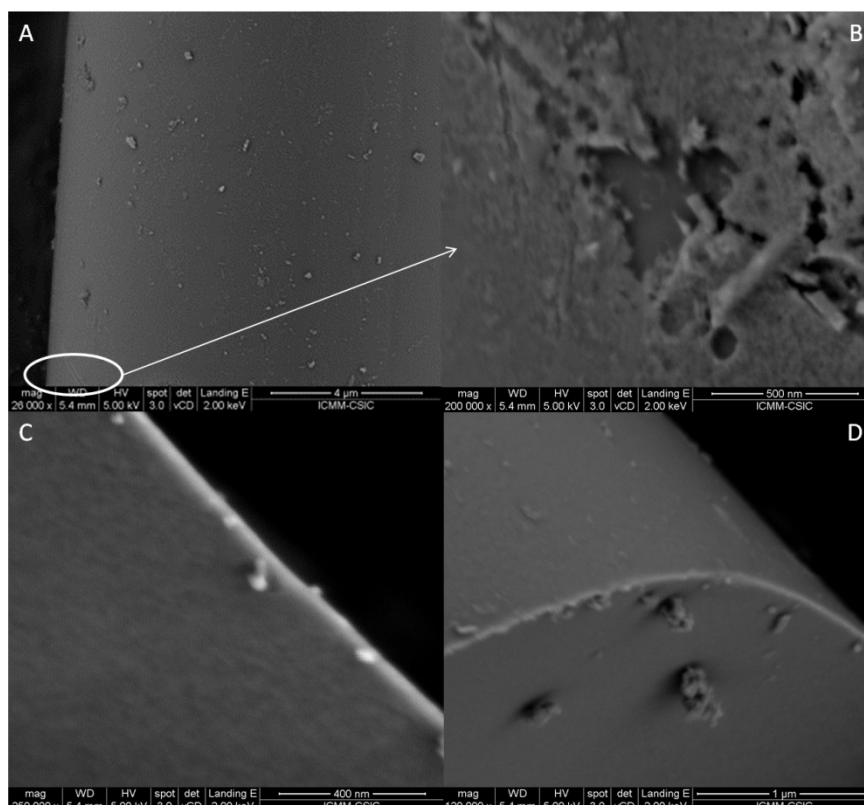


Figura 4.38. Imágenes FE-SEM obtenidas a diferentes aumentos del recubrimiento de FV modificada con el tensioactivo P123 en muestras de precursor a elevada dilución (100  $\mu\text{L/g}$ ).

#### 4.2.4. Recubrimientos mesoporosos de $\text{TiO}_2$ en fibras conformadas como membranas (FM)

El recubrimiento de fibra de vidrio para obtener depósitos mesoporosos se ha ensayado también en fibras de borosilicato comerciales entretejidas, conformadas en este caso como discos planos. Este sistema está formado por un tejido de fibras que se emplea habitualmente como membranas de filtración o como soportes de filtros. En la Figura 4.39 se muestran imágenes FE-SEM de los recubrimientos de  $\text{TiO}_2$  obtenidos con estas fibras de vidrio FM tratadas previamente tanto con P123 (FM-P123- $\text{TiO}_2$ ) y con CTAB (FM-CTAB- $\text{TiO}_2$ ), así como las fibras sumergidas directamente en el gel diluido (FM- $\text{TiO}_2$ ). La membrana presenta un aspecto rugoso debido a la presencia de nódulos de vidrio que no son perceptibles una vez se ha producido el recubrimiento de  $\text{TiO}_2$ . Las fibras de las membranas tratadas con los dos tensioactivos mencionados presentan superficies de aspecto liso, probablemente porque el recubrimiento homogeneiza la superficie modificada. La cantidad de óxido

de titanio final calculado mediante EDX está en torno del 2% en peso sobre las fibras.

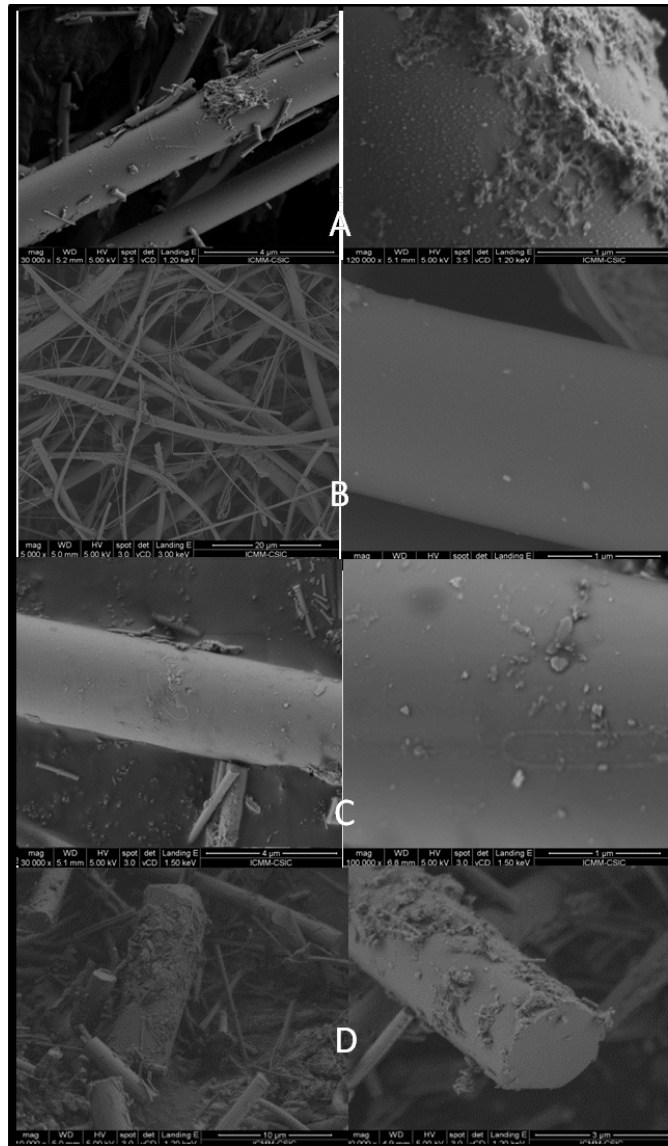


Figura 4.39. Imágenes FE-SEM de recubrimientos de fibra de vidrio FM conformadas como membranas a distintos aumentos: A) fibras de la membrana de partida (FM), B) recubrimiento de  $\text{TiO}_2$  en la membrana FM modificada previamente con CTAB, C) igual que la anterior pero sustituyendo CTAB por P123, D) sistema FM- $\text{TiO}_2$  correspondiente al recubrimiento en ausencia de tensioactivo.

Las correspondientes isothermas de adsorción-desorción de agua a  $25^\circ\text{C}$  de las membranas modificadas con  $\text{TiO}_2$  se muestran en la Figura 4.40. Estas isothermas presentan una rama de adsorción similar tanto en las membranas de partida (FM), sin

ningún tipo de recubrimiento, como en las fibras FM recubiertas por  $\text{TiO}_2$  sin emplear ningún tensioactivo (FM- $\text{TiO}_2$ ), por lo que el recubrimiento no parece tener en estos casos ninguna influencia en la capacidad de adsorción. En el caso de las membranas tratadas con CTAB antes de depositar gel precursor de  $\text{TiO}_2$ , la adsorción de agua sigue siendo pequeña y su forma apunta a un carácter hidrofóbico de su superficie. En todo caso, no es posible establecer si existe o no un recubrimiento mesoporoso puesto que no se aprecian diferencias significativas con respecto a los materiales anteriormente analizados (FM de partida y recubrimiento FM- $\text{TiO}_2$  sin tensioactivo). Sin embargo, los recubrimientos preparados a partir de la membrana con tratamiento previo de P123 muestran un aumento considerable en la capacidad de adsorción de agua (Figura 4.35C). En este caso la forma de la isoterma parece indicar que la adsorción puede estar asociada a la presencia de grupos polares de superficie (Bell y Labuza, 2000). Para valores menores de 0,8 en actividad de agua se produce una diferencia entre las ramas de adsorción y desorción dando lugar a un ciclo de histéresis en la isoterma que apunta a la presencia de mesoporosidad. Evidentemente, como la fase activa es el recubrimiento, la mesoporosidad debe estar asociada al recubrimiento de  $\text{TiO}_2$  depositado, el cual ha sido estructurado por la presencia del tensioactivo que actúa como agente porógeno (P123). Este ciclo de histéresis no se llega a cerrar completamente para valores bajos de actividad, lo que indica que la interacción adsorbente-adsorbato está acompañada por fenómenos de quimisorción de la molécula de  $\text{H}_2\text{O}$  empleada como adsorbato. A diferencia de los recubrimientos de sílice sobre FV, donde el CTAB era el agente estructurante más eficaz, en el presente caso y al igual que en los recubrimientos de  $\text{TiO}_2$  sobre láminas de silicio, las interfases formadas con el tensioactivo P123 son las más eficaces en la generación de recubrimientos porosos de anatasa. La presencia de mesoporos en estos recubrimientos, con el consiguiente aumento del área específica, es de gran interés para las potenciales aplicaciones basadas en fenómenos de superficie de este tipo de materiales.



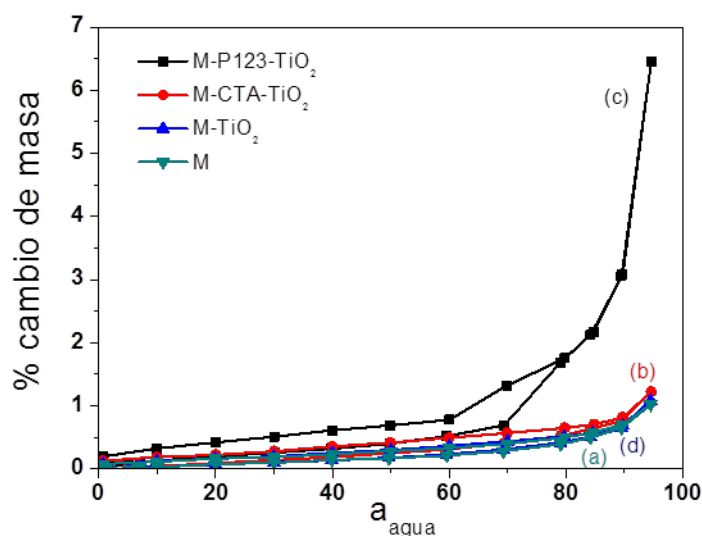


Figura 4.40. Isotermas de adsorción-desorción de agua a la temperatura de 25°C de los recubrimientos de fibras en membranas FM: fibras de la membrana de partida (FM) (A), recubrimiento de TiO<sub>2</sub> en la membrana FM modificada previamente con tensioactivo CTAB(B) o P123 (C), sistema FM-TiO<sub>2</sub> correspondiente al recubrimiento en ausencia de tensioactivo (D).

Se ha ensayado la actividad catalítica de los recubrimientos mesoporosos de TiO<sub>2</sub> en las fibras de vidrio de las membranas (FM) empleando modificaciones previas con el tensioactivo P123. La membrana así modificada se ha sumergido previamente en una disolución del colorante orgánico azul de metileno durante 24 horas y una vez extraído ha sido irradiado con luz UV a tiempos variables. Los resultados de la fotodescomposición del colorante orgánico se han determinado mediante disminución de la intensidad de sus bandas características en el espectro UV-VIS. A modo de control la membrana sin modificar (FM) ha sido también utilizada de la misma manera que los materiales FM recubierta con anatasa. Se comprueba que el efecto fotocatalítico se manifiesta desde el momento de iniciar la irradiación del material(Figura 4.41), observándose que el colorante adsorbido sobre el recubrimiento mesoporoso se degrada un 23% tras 2 h de irradiación. Este comportamiento abre camino a potenciales usos de estas fibras de vidrio modificadas en procesos catalíticos, desarrollo de sensores y dispositivos electroquímicos, etc. La conformación como membranas dotadas de buenas propiedades mecánicas es un factor importante para este tipo de aplicaciones.

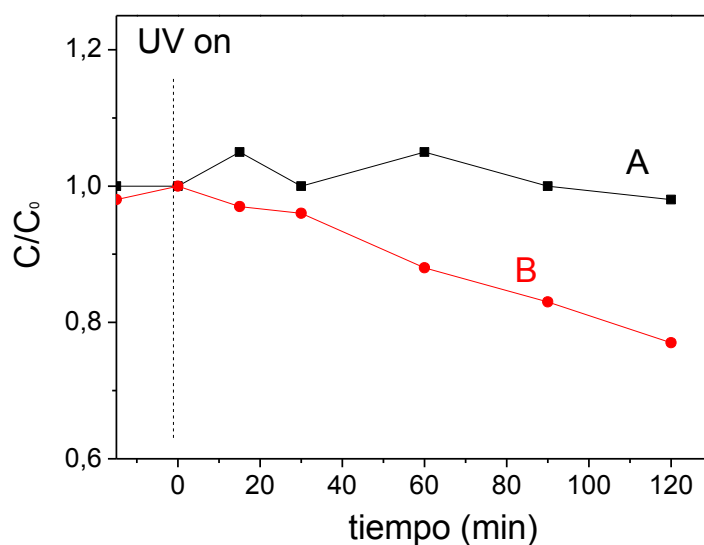


Figura 4.41. Descomposición fotocatalítica de azul de metileno empleando recubrimientos de  $\text{TiO}_2$  en la membrana FM (A) modificada previamente con P123 (B).

#### 4.2.5 Conclusiones

Se ha conseguido la formación de recubrimientos continuos y homogéneos de NPs de  $\text{SiO}_2$  y  $\text{TiO}_2$  sobre fibras de vidrio tipo E a través de metodología sol-gel por medio de una interfase híbrida que presenta un carácter estructurante en la formación de recubrimientos mesoporosos bajo las condiciones experimentales adoptadas.

Varios parámetros son fundamentales para la adecuada formación de estos recubrimientos: la dispersión de las fibras, la naturaleza del tensioactivo utilizado, y el tiempo de procesado.

Se postula que el mecanismo de formación de los mesoporos se realiza a través de NPs generadas *in situ* con un crecimiento y agregación que viene limitada por la presencia del tensioactivo.

Los recubrimientos mesoporosos de NPs de sílice sobre la fibra de vidrio FV y de  $\text{TiO}_2$  (anatasa) abren la posibilidad de encontrar aplicaciones de estos materiales basados en sus propiedades de superficie, como sensores, catalizadores, etc.

## **Capítulo 5. Nanoarquitecturas por crecimiento de nanomateriales cristalinos de base silícica sobre fibra de vidrio**

En una primera parte de este Capítulo se tratará de sintetizar nuevas nanoarquitecturas por crecimiento de nanozeolitas sencillas, puramente silícicas dispersas sobre la fibra de vidrio FV, como la nanosilicalita-1. Se tratará igualmente de aplicar esta metodología introduciendo iones  $\text{Al}^{3+}$  en la composición inicial con el objetivo de dotar de mayor funcionalidad a la nanoarquitectura resultante, de tipo ZSM-5. En una segunda parte, se ha seleccionado un titanosilicato laminar (JDF-L1) aplicando el “método de plantilla de sacrificio” para sintetizar nuevas nanoarquitecturas de estos titanosilicatos soportados sobre FV, con el objetivo de desarrollar nuevos materiales para el almacenamiento de hidrógeno.

### **5.1. Nanoarquitecturas formadas por nanozeolitas MFI soportadas de forma dispersa sobre fibra de vidrio**

#### **5.1.1 Introducción**

A pesar de las amplias perspectivas y probadas aplicaciones que presentan muchos de los materiales zeolíticos, estos presentan limitaciones en algunos procesos debido a limitaciones en la difusión de los adsorbatos hasta llegar a los centros activos localizados en las cavidades intracristalinas de tamaño muy reducido. Con el fin de minimizar este problema, se plantean diversas estrategias sintéticas, como la promoción de poros de mayor tamaño o la reducción del tamaño cristalino. Un menor tamaño de cristal reduciría el camino que debe atravesar el adsorbato y por tanto mejoraría la difusión. La alternativa de soportar los cristales microporosos daría lugar, igualmente, a meso- y macro-poros que aumentarían la capacidad de difusión intercrystalina (Egeblad y col., 2008).

La formación de las nanoarquitecturas diseñadas en esta Sección se ha centrado en una zeolita sintética, sencilla, puramente silícica, de tamaño nanométrico (Persson y col., 1995), para explorar las posibilidades de preparación tratando de minimizar procesos de difusión. Por otro lado se tratará de maximizar la difusión intercrystalina, puesto que la presencia de un soporte de carácter macroscópico evitaría el empaquetamiento de partículas de la zeolita facilitando incluso la formación de meso- o macro-porosidad, o bien, se tratará de evitar al máximo la agregación de las nanozeolitas crecidas sobre el soporte, de modo que cada cristal pueda así exponer la máxima superficie frente a adsorbatos.

### 5.1.2 Crecimiento de nano-silicalita sobre fibra de vidrio

Nuestra aproximación implica en cierta medida el uso del método denominado *plantilla de sacrificio* (Okada y col., 2012), donde el silicio que se presenta como componente principal en la fibra de vidrio tipo E (FV) puede actuar como una fuente secundaria de silicio en la formación de cristales zeolíticos. La lixiviación parcial del silicio que contiene el soporte se produce debido al medio fuertemente alcalino que debe adoptarse para la síntesis de las nanozeolitas seleccionadas (Persson y col., 1995). Una de las variables fundamentales en este tipo de procesos es el control del tiempo y condiciones de síntesis, de tal manera que la fibra que resulte en la nanoarquitectura final mantenga sus principales características y no sea usada tan sólo como una fuente adicional de sílice.

En la Figura 5.1 se muestra el aspecto que presenta la fibra de vidrio tipo E una vez que se somete a las condiciones habituales de síntesis de zeolitas (Persson y col., 1995; Cundy y Cox, 2003), esto es en un medio alcalino y en presencia de un agente director de estructura (hidróxido de tetrapropilamonio, TPAOH, en este caso) pero en esta ocasión en ausencia de otra fuente de sílice que no sea la de la propia fibra. Las imágenes FE-SEM muestran la formación de abundantes filamentos en torno a las fibras de vidrio debido a la alteración que se produce en ellas por el medio alcalino. La presencia de otra fuente de silicio en forma de alcóxido, típica en los procesos convencionales de síntesis de zeolitas (Cundy y Cox, 2003), disminuiría el valor del pH de la mezcla de reacción, así que su ausencia en este caso no frena la degradación de la fibra por el medio de síntesis. Este resultado prueba la predisposición de este

tipo de soportes como agente de sacrificio y su necesario control si se quiere llegar a preparar las heteroestructuras buscadas. El aspecto de la fibra (Figura 5.1) indica claramente algún tipo de estructuración y se hace necesario destacar que un cálculo adecuado de las proporciones de agente estructurante y agua podrían dirigir el silicio lixiviado de la fibra hacia la formación de una estructura tipo zeolita.

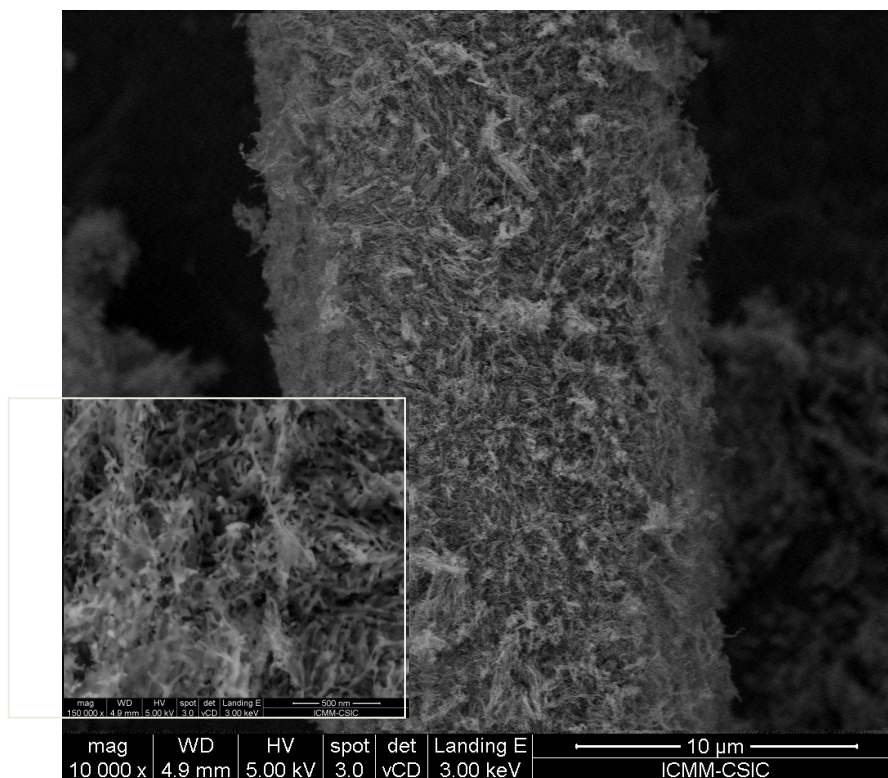


Figura 5.1. Imágenes FE-SEM de FV tratada en las condiciones típicas de síntesis de materiales tipo zeolita sin incorporación adicional de otra fuente de silicio.

La isoterma de adsorción-desorción de nitrógeno de la fibra de vidrio tratada en medio alcalino en presencia de TPAOH (Figura 5.2) muestra una tendencia tipo IV (de Boer y col., 1958) lo que indica que en el soporte FV se produce la formación de poros en el rango de meso-/macro-poros. La isoterma de adsorción muestra también un valor alto del volumen total de gas adsorbido. Como se comentó en el Capítulo anterior, la formación de estructuras en las que el recubrimiento de la FV presenta mesoporos puede ser de interés en diversas aplicaciones, sin embargo no se ha abordado aquí un estudio sistemático sobre la formación de mesoporos variando la naturaleza de los tensioactivos ya que este aspecto se aleja del objetivo de este estudio concreto.

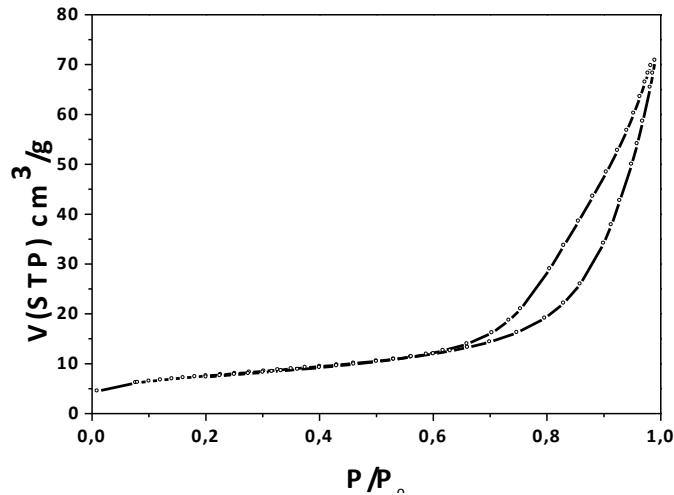


Figura 5.2. Isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno a  $-196^{\circ}\text{C}$  de FV tratada en las condiciones típicas de síntesis de materiales tipo zeolita sin incorporación adicional de otra fuente de silicio.

La preparación de heteroestructuras nanozeolita-fibra de vidrio, se ha dirigido en una primera aproximación a la síntesis de nanosilicalita-1, una zeolita MFI de tamaño nanométrico y puramente silícica, adoptando las típicas condiciones de síntesis hidrotérmal con la proporción sintética 9 TPAOH: 0.1  $\text{Na}_2\text{O}$ : 25  $\text{SiO}_2$ : 480  $\text{H}_2\text{O}$ :100 EtOH (Persson y col., 1994) y en presencia de FV. Las muestras extraídas del reactor (FV@nanosilicalita) fueron lavadas con agua bidestilada y calcinadas a  $600^{\circ}\text{C}$  durante 6 horas.

La Figura 5.3 muestra el difractograma de Rayos-X correspondiente tanto a la muestra obtenida tras la síntesis hidrotérmal, como al equivalente cristalino en ausencia de soporte de sacrificio (nanosilicalita-1). El difractograma de Rayos-X de esta última muestra (Figura 5.3A) coincide plenamente con el patrón de DRX reportado para estas estructuras tipo MFI (Kokotailoy col., 1978; Olson y col., 1981). Cuando la zeolita crece en presencia de la fibra, el difractograma obtenido en una muestra preparada tras moler en un mortero varias FV modificadas, presenta las reflexiones más intensas propias de la estructura MFI (Figura 5.3B). Las intensidades de estas reflexiones son menores respecto a las de la muestra en polvo para la misma cantidad, de acuerdo con un efecto de dilución teniendo en cuenta que parte de la muestra corresponde a la fibra de vidrio (material amorfo). La presencia de la banda ancha entre 17 y 40 grados ( $2\theta$ ) se atribuye a la presencia de esta fase amorfa,

mayoritariamente sílice de la fibra de vidrio tipo E usada como soporte. A partir de las intensidades relativas de las reflexiones más intensas se puede estimar el porcentaje de cristalinidad que presenta la nanoarquitectura FV@nanosilicalita. Asumiendo que la muestra de nanosilicalita obtenida es 100% cristalina y comparando las intensidades relativas de los picos a 8 y 21 grados ( $2\theta$ ) de las muestras correspondientes a nanosilicalita y a FV@nanosilicalita, se puede calcular que la cantidad de cristales presentes en las nanoarquitecturas resultantes es de aproximadamente 9,5% en peso ( $\pm 1,5$ ).

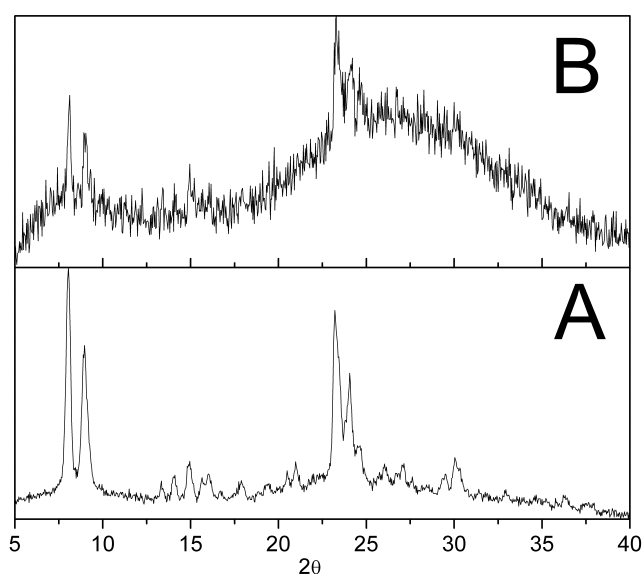


Figura 5.3. Diagrama de DRX de las muestras nanosilicalita-1 pura en polvo (A) y soportada sobre FV (B) (FV@nanosilicalita).

Las características texturales de las nanoarquitecturas basadas en nanosilicalita han sido estudiadas mediante FE-SEM (Figura 5.4). La Figura 5.4B correspondiente a la nanosilicalita no soportada, permite apreciar cristales con el habito típico de una zeolita de estructura tipo MFI, pero sin desarrollar en el eje c debido a su pequeño tamaño (*ca.*  $144 \pm 8$  nm). El empleo de condiciones de síntesis como las reportadas por Persson y colaboradores (1995) ha permitido el crecimiento de cristales de sílice pura de tamaño nanométrico, y además con una baja distribución de tamaños de partícula. El análisis mediante EDX de las muestras nos permite calcular una relación Si/O de 0,5, acorde con la relación esperada en una estructura puramente silícica y libre de otros elementos significativos. La presencia de C en este análisis debe considerarse como un artefacto asociado a la técnica, debido a que la preparación de

la muestra se realiza sobre un adhesivo que contiene carbono. Las imágenes obtenidas muestran también que las partículas se disponen formando agregados de partículas de zeolitas.

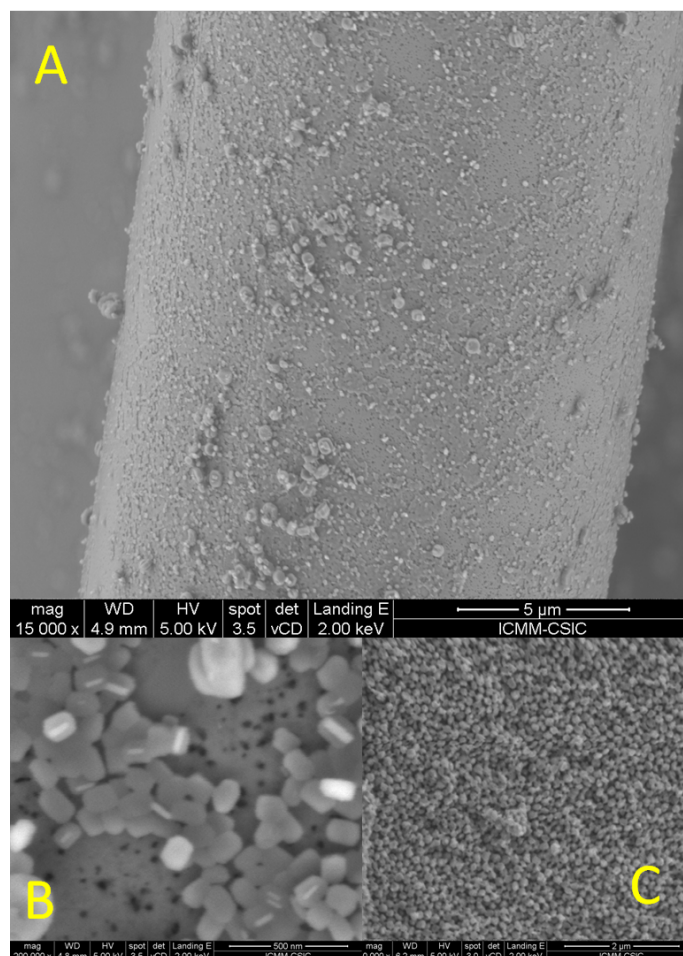


Figura 5.4 Imágenes FE-SEM de nanozeolita crecida sobre FV (FV@nanosilicalita) (A), detalle de su superficie (B) y de cristales de las nanozeolitas no soportadas (C).

En las nanoarquitecturas correspondientes a la nanosilicalita soportada en fibra de vidrio (Figura 5.4 A,B) se aprecia la presencia de FV, que actúa como soporte y preserva claramente su integridad sin una aparente degradación significativa, sobre la que se ha formado el recubrimiento de nanozeolitas distribuidas en su superficie sin apenas formar agregados. Se estima a través de dichas imágenes que los cristales del material MFI crecidos en la superficie tienen una distribución de tamaño bimodal, siendo mayoritaria la presencia de cristales de  $118 \pm 24$  nm junto con una población de cristales de mayor tamaño (aprox. 300 nm). En la superficie de la fibra se pueden detectar cavidades de unos 50 nm que indican que durante el proceso de síntesis, la



fibra se ha disuelto parcialmente debido al medio fuertemente básico, favorecido por unas condiciones de presión autógena y temperatura aplicada durante la síntesis.

En cualquier caso utilizando esta metodología se ha logrado sintetizar una nanoarquitectura donde las partículas zeolíticas son de reducido tamaño y se distribuyen sin apenas agregación entre ellas, quedando bien integradas en la superficie de las fibras de vidrio.

Al aumentar la temperatura de síntesis de 100 a 175°C, se obtienen materiales en los que la fibra está visiblemente afectada (Figura 5.5) y acompañada, además, de otra fase de naturaleza silícica, no deseada, de aspecto globular. La síntesis en paralelo de los cristales de silicalita en las mismas condiciones de composición, tiempo y temperatura da lugar a la formación de unos cristales de mayor tamaño de partícula que las obtenidas en las síntesis ensayadas a 100°C. Todo esto apunta a que el aumento de temperatura desfavorece la formación de cristales de pequeño tamaño y por tanto es desaconsejable elevar la temperatura en la síntesis de estos materiales.

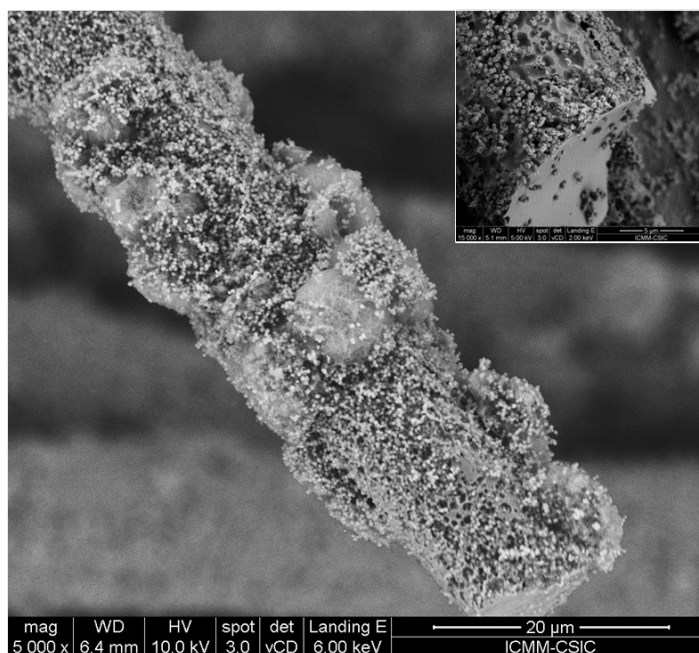


Figura 5.5. Imágenes FE-SEM de nanozeolita crecida sobre FV en experiencias realizadas a 175°C en lugar de 100°C. Recuadro interior: detalle de la superficie a mayores aumentos.

Seleccionada la temperatura de 100°C que se considera como óptima, se ha realizado el análisis elemental por EDX de las nanoarquitecturas sintetizadas en estas

condiciones (Tabla 5.1). El contenido en Si es prácticamente constante en todos los casos, mientras que los contenidos en Ca y Al de la fibra de vidrio de partida disminuyen (especialmente el Ca), en las muestras de FV tratadas, lo que indica una extracción de estos elementos (lixiviación) hacia el medio de síntesis durante la degradación de la fibra. No puede descartarse que una parte de iones extraídos puedan ser incorporados en la estructura zeolítica.

Tabla 5.1 Contenidos (% en peso) de los elementos en las muestras de fibra de vidrio FV, tratadas en medio alcalino para formar nanosilicalita soportada. Determinación mediante análisis semicuantitativo EDX.

<b>Muestra</b>	<b>Si</b>	<b>O</b>	<b>Al</b>	<b>Ca</b>	<b>Otros</b>
FV de partida	25	47	7	20	1
FV tratada con TPAOH	24	56	5	9	6
Nanosilicalita soportada sobre FV	25	62	5	7	1

Las isothermas de adsorción de agua (Figura 5.6) apuntan hacia un carácter hidrofóbico característico de muestras MFI puramente silícicas. La retención de agua de FV, de la nanosilicalita y de ésta soportada sobre la fibra FV con altos valores de actividad se asocia a un efecto de quimisorción del vapor de agua, ya sea sobre los grupos hidroxilos que presentan en superficie las propias fibras o en defectos estructurales ligados a las nanopartículas cristalinas de la zeolita.

Tomando como referencia el valor de actividad de agua de 0,7, donde FV no adsorbe agua, el valor de las nanozeolitas soportadas está en el rango correspondiente a una dilución en masa del 10%, proporción que se mantiene para valores mayores de actividad (por ejemplo la unidad), donde la retención de agua es la suma directa resultante de ambos componentes supuesta esta proporción. Comparando los valores de adsorción de la nanoarquitectura FV-silicalita y silicalita no soportada, se puede estimar que la combinación entre cristales zeolíticos y fibra de vidrio actúan como una mezcla física, lo que estaría en acuerdo con el valor estimado a partir de los cálculos realizados con las intensidades de las reflexiones de DRX anteriormente comentados.

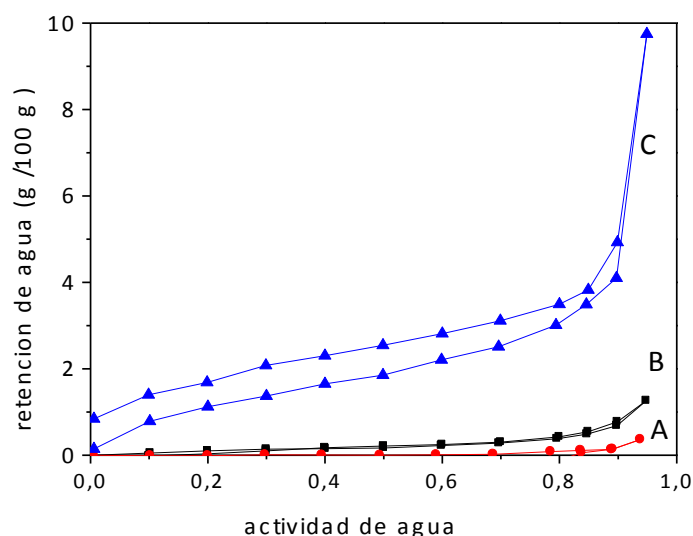


Figura 5.6. Isotermas de adsorción-desorción de agua a 25°C de: FV (A), nanozeolita no soportada (B), nanozeolita soportada sobre FV (C).

En cuanto a las isotermas de adsorción-desorción de  $N_2$  (Figura 5.7), la muestra FV-nanosilicalita presenta un comportamiento no muy habitual clasificable como tipo (III) (Rouquerol y col., 1990). Este tipo de isotermas de adsorción (tipo III) se asocia a la adsorción del adsorbato en islas discretas de adsorbente. Esto puede tener sentido teniendo en cuenta lo previamente apuntado por las imágenes de FE-SEM donde se aprecia un crecimiento de cristales discretos de zeolita sobre la FV. Esta disposición atípica permite obtener volúmenes de adsorción inesperados. Si el volumen de  $N_2$  adsorbido se recalcula en función de la masa de la nanoarquitectura que actúa como adsorbato exclusivamente, es decir el componente cristalino en la arquitectura, el valor obtenido resulta ser superior al obtenido por la misma masa de nanopartículas de silicalita pura. Este comportamiento indica claramente que el hecho de soportar la zeolita sobre la FV conduce a una mejora de las propiedades adsorbente mostrando la existencia de efectos sinérgicos en el material compuesto preparado. Debe señalarse que esta tendencia no se observa en la muestra sintetizada a mayor temperatura (175°C), donde las partículas de zeolita aparecen claramente agregadas entre sí cuando se soportan sobre la fibra. Por tanto, este aumento parece estar íntimamente relacionado con la organización de las nanopartículas de silicalita sobre la superficie de la fibra.

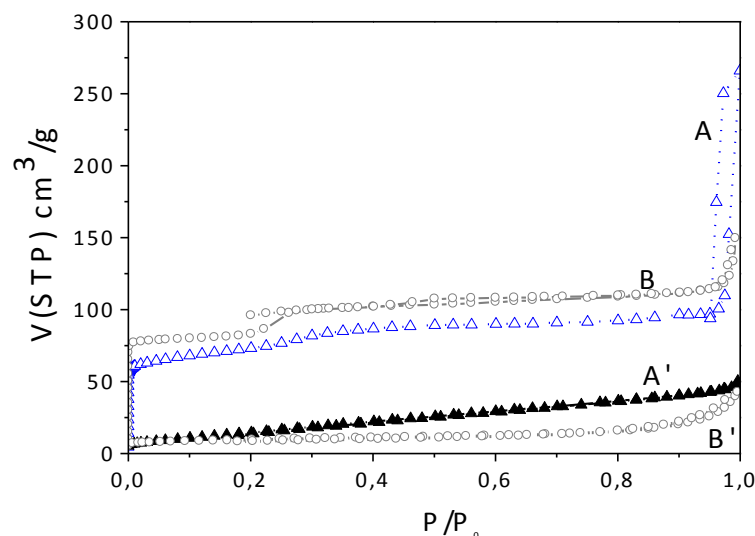


Figura 5.7. Isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno correspondientes a: las nanozeolitas sintetizadas a 100°C (A) y a 175°C (B), y a las correspondientes nanozeolitas soportadas sobre FV (A' y B', respectivamente).

Esta tendencia puede enmarcarse dentro del campo de los materiales aislados de tamaño nanométrico (Cao, 2004) donde los sólidos una vez dispersados mejoran sus propiedades de difusión molecular cuando se emplean como adsorbentes. Este tipo de nanoarquitecturas facilita la manipulación de estos sistemas nanoparticulados al soportar el adsorbente sobre un soporte fibroso macroscópico y con buenas propiedades mecánicas como es la fibra de vidrio. Otra ventaja asociada a esta estrategia sintética es la ausencia de pérdidas de carga que se puedan producir por compactación del material en reactores debido a la textura y morfología fibrosa. Además, la extrapolación de la metodología desarrollada en este capítulo hacia fibras de vidrio de diámetro nanométrico tiene interés potencial en nanobiomedicina y otros campos en los que las nanofibras de vidrio comienzan a tener aplicaciones avanzadas (Velez y col., 2012).

### 5.1.3. Crecimiento de nanozeolita ZSM-5 sobre fibra de vidrio FV

Tras haber puesto de manifiesto la posibilidad de generar materiales en los que NPs de silicalita pueden ser generadas e integradas en la superficie de fibra de vidrio de tamaño macroscópico, en una segunda fase se han sintetizado otras nanoarquitecturas funcionales relacionadas con potencial aplicaciones basadas en sus propiedades de superficie. Si bien las nanozeolitas del tipo MFI puramente silícicas, con un tamaño

de poro homogéneo pueden ser utilizadas para separar moléculas de distinto tamaño o bien para incorporar en sus cavidades compuestos específicos, las modificaciones en el gel precursor permitirían introducir en la nanoarquitectura nuevos centros activos de interés en Catálisis. Así, es bien conocida y han sido ampliamente desarrolladas las síntesis de zeolitas tipo MFI denominadas ZSM-5 (Olson y col., 1995) por su interés en aplicaciones como catalizadores ácidos en procesos petroquímicos (Rahimi y col., 2011).

En una segunda serie de preparaciones se ha abordado el crecimiento de nanocristales de nanozeolita ZSM-5 sobre FV, incorporando iones  $Al^{3+}$  en forma de su nitrato nonahidratado. La proporción de precursores en la síntesis se mantiene como 9 TPAOH: 0.1  $Na_2O$ : 25  $SiO_2$ :0.125  $Al_2O_3$ : 480  $H_2O$ :100 EtOH. Las partículas obtenidas para esta nueva composición presentan unos cientos de nanómetros, tanto soportadas sobre la fibra como en la síntesis de la zeolita aislada.

La Figura 5.8 muestra imágenes FE-SEM donde se aprecia el estado de agregación de las NPS de nZSM-5 y la buena dispersión de las mismas cuando se sintetizan en presencia de FV, generando las muestras nZSM-5@FV.

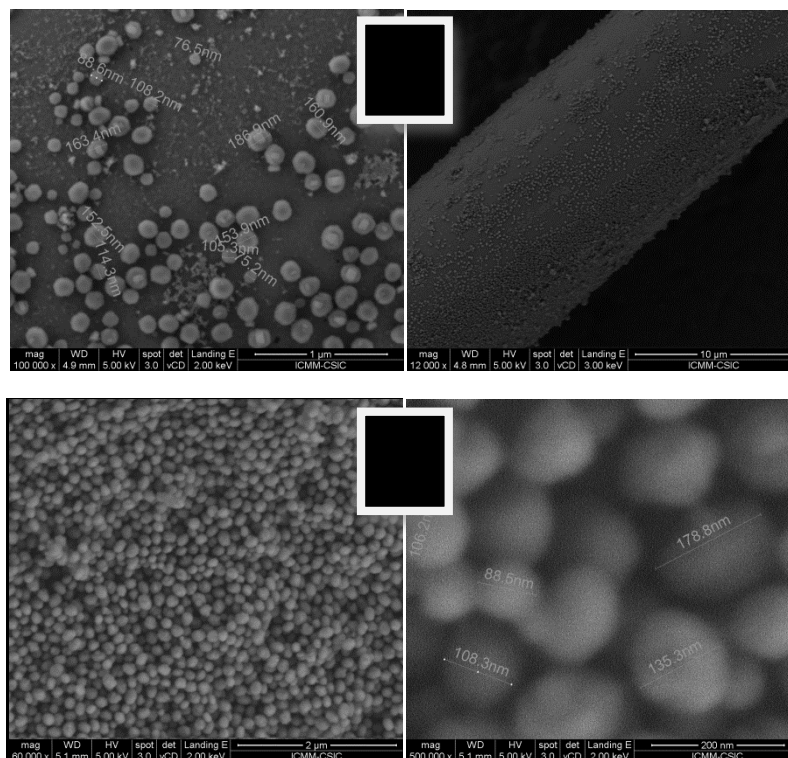


Figura 5.8. Imágenes de FE-SEM de la nanozeolita ZSM-5 soportada sobre FV (A) (nZSM-5@FV) y de la muestra nZSM-5 no soportada (B).

La composición elemental, calculada de forma semicuantitativa mediante EDX muestra que las zeolitas sintetizadas en ausencia de la FV contienen alrededor de 1% en peso de aluminio. Una vez soportadas, la cantidad de aluminio que corresponde a la zeolita es difícil de determinar ya que la propia fibra contiene aluminio. El aluminio lixiviado desde FV durante la síntesis parece que lo hace en menor proporción que el lixiviado en las condiciones de síntesis de las nanoarquitecturas FV@nanosilicalita. El contenido inicial en calcio en la fibra disminuye tras la síntesis, pero en este caso la disminución observada es inferior a la que se produce en las síntesis anteriormente realizadas (Tabla 5.1), de acuerdo con un grado menor de degradación de la fibra en las condiciones actuales apuntando a un fenómeno de protección de FV. En efecto, las fibras tienden a mantener su integridad (Figura 5.8A) en comparación con la muestra FV@nanosilicalita. Este hecho podría ser debido a que la adición de nitrato de aluminio reduce el pH del gel de síntesis y por tanto podría afectar reduciendo la degradación de las fibras, que se produce fundamentalmente por la basicidad del medio.

Tabla 5.2. Contenidos (% en peso) de los elementos en las muestras de fibra de vidrio FV, tratadas en medio alcalino y para formar nZSM-5 soportada. Determinación mediante análisis semicuantitativo EDX.

<b>Muestra</b>	<b>Si</b>	<b>O</b>	<b>Al</b>	<b>Ca</b>	<b>Otros</b>
FV de partida	25	47	7	20	1
nZSM-5 soportada sobre FV	19	61	7	12	1
nZSM-5 no soportada	60	38	1	-	1

El patrón de difracción de la zeolita sintetizada en ausencia de fibra de vidrio (Figura 5.9) muestra los picos que corresponden a los planos cristalinos de las estructuras tipo MFI (Kokotailoy col., 1978;Olson y col., 1981). Sin embargo, debido a la pequeña cantidad de NPs de zeolita presente en la muestra soportada, los difractogramas de DRX no muestran en este caso la fracción cristalina de las NPs de ZSM-5 en las muestras nZSM-5@FV (Figura 5.9).

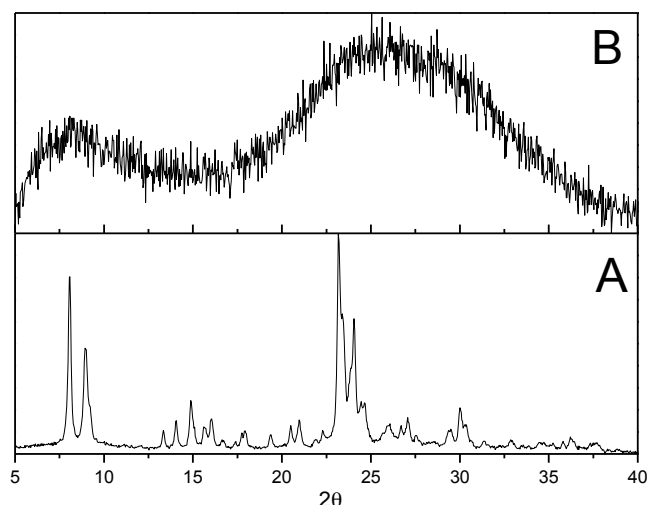


Figura 5.9- Diagramas de DRX de la zeolita nZSM-5(A) y de esta muestra crecida sobre FV (nZSM-5@FV) (B).

Las isothermas de adsorción-desorción de agua a 25°C de las nanoarquitecturas nZSM-5@FV (Figura 5.10), muestra una tendencia casi constante hasta su saturación, con valores algo superiores a los obtenidos para la fibra de vidrio sin modificar. No se aprecia un aumento significativo de la adsorción de agua en los valores asociados a los grupos hidroxilos superficiales como se ha descrito anteriormente en las experiencias realizadas con nanosilicalita. No obstante, los valores de adsorción son muy bajos como cabría esperar por la escasa fase activa soportada. La muestra nZSM-5 adsorbe una mayor masa total de agua que su equivalente puramente silícica, pero la mayor diferencia entre ambas estructuras reside en la presencia de quimisorción o fenómenos de condensación capilar que no está presente en la fase puramente silícica. Probablemente el ciclo de histéresis que se aprecia en la isoterma (Figura 5.10C) se deba a la existencia de condensación capilar en la región de mesoporos ya que el ciclo desaparece por debajo de los valores a los que se produce el fenómeno de condensación y a menores valores no hay diferencia entre adsorción y desorción (Fisher yLark,1980).

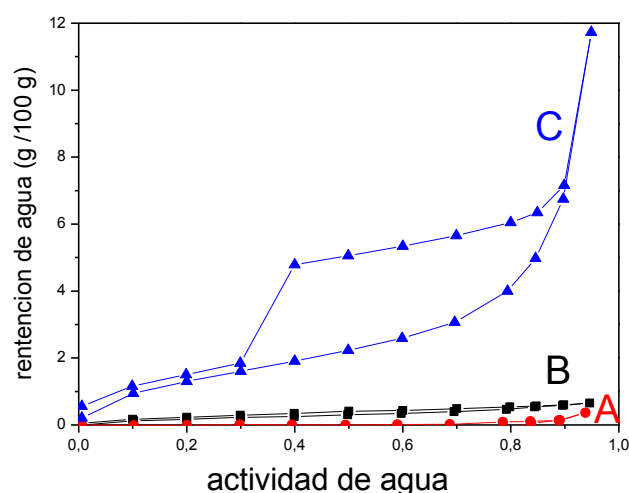


Figura 5.10. Isotermas de adsorción-desorción de agua a 25°C de la fibra de vidrio FV de partida(A), de las nanoarquitecturas FV@nZSM-5 (B) y de la muestra nZSM-5 sintetizada en ausencia de FV (C).

La muestra FV@nZSM-5 presenta una isoterma de adsorción de nitrógeno con un comportamiento de nuevo del tipo III (Figura 5.11) (Rouquerol y col., 1990). Como en el caso de la muestra FV@nanosilicalita este hecho apunta a que las NPs de la fase cristalina crecida sobre FV están en una disposición tal en la nanoarquitectura, que se facilita la difusión de las moléculas de nitrógeno empleadas en la medida. No obstante, los volúmenes totales obtenidos son muy bajos y debe tenerse en cuenta en este caso que un menor avance de la reacción de crecimiento de las zeolitas sobre FV implica que el volumen máximo adsorbido por los cristales de nZSM-5 sea menor que en la muestra FV@nanosilicalita. Esto se traduce por tanto en valores de adsorción de N<sub>2</sub> en los recubrimientos sobre FV de nZSM-5 en comparación con nanosilicalita-1.



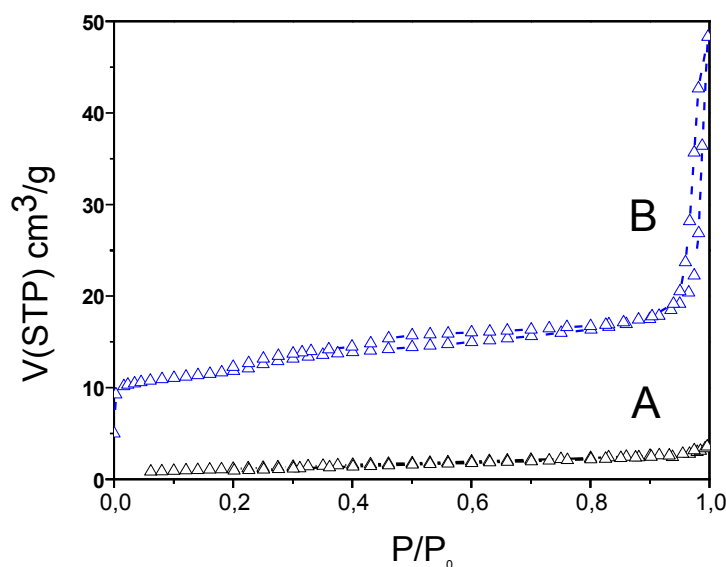


Figura 5.11. Isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno ( $-196^\circ\text{C}$ ) de las muestras FV@nZSM-5 (A) y de la zeolita sintetizada en ausencia de FV (nZSM-5) (B).

Dado que en este primer ensayo de incorporación de Al en la nanozeolita crecida sobre FV se ha formado solo una cantidad reducida de nZSM-5, se ha ensayado una síntesis incrementando la temperatura del proceso hidrotermal ( $175^\circ\text{C}$  en lugar de  $100^\circ\text{C}$ ). Sin embargo, este aumento de temperatura conlleva a una evidente degradación de la fibra como prueban las imágenes FE-SEM (Figura 5.12). Los tamaños de las partículas sintetizadas son en este caso mayores (aprox. 500 nm) y en estas condiciones experimentales se forman otras fases de aspecto fibroso. Además, dichas imágenes muestran que las partículas de zeolita tienden a permanecer agregadas entre sí.

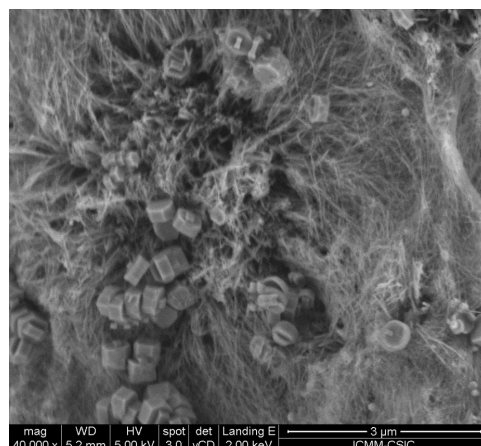


Figura 5.12. Imagen FE-SEM de la muestra FV@nZSM-5 sintetizada a  $175^\circ\text{C}$ .

No obstante, se aprecia en las imágenes FE-SEM que el avance de la reacción de cristalización es mayor obteniéndose NPs de ZSM-5 de tamaño superior al de las experiencias efectuadas a menor temperatura (100°C). La caracterización mediante DRX (Figura 5.13) evidencia la presencia de cristales tipo MFI, en torno al 20% en peso.

Finalmente, debe añadirse que en los ensayos de optimización del proceso de síntesis, se han detectado fallos de reproducibilidad en la metodología, por lo que sería necesario estudiar todas las variables sintéticas de este proceso de una manera sistemática. De esta manera se podría optimizar la síntesis de estas nanoarquitecturas, asícomo realizar su extrapolación a la síntesis de otros materiales relacionados ya sea de tipo MFI, que contengan otros elementos como es el caso de TS-1, o de otros zeotipos.

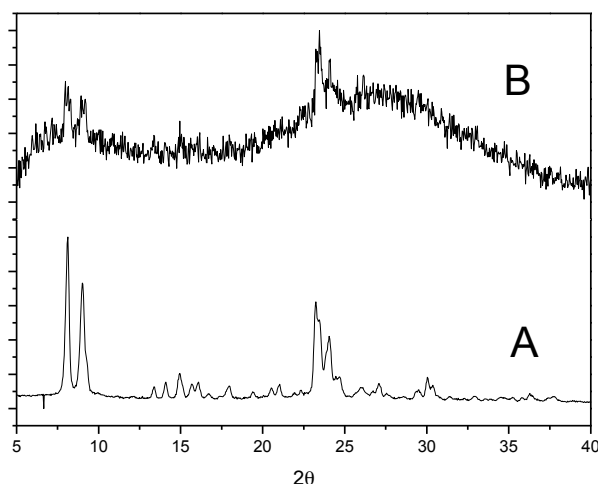


Figura 5.13. Difractogramas de Rayos-X de las muestras nZSM-5 (A) y FV@nZSM-5 sintetizadas a 175°C.

#### 5.1.4 Conclusiones

Se ha comprobado la viabilidad de crecer nanozeolitas dispersas sobre fibra de vidrio a través del control del método de plantilla de sacrificio que implica una disolución parcial de la fibra aportando la sílice necesaria para que la superficie de la fibra actúe como centro de nucleación. Esta metodología permite mantener nano-objetos dispersos y desagregados deseables de cara a aplicaciones en procesos de interfase

sólido-gas donde la disponibilidad de la superficie del sólido es un requisito a considerar.

## **5.2. Nanoarquitecturas formadas por titanosilicato JDF-L1 soportado sobre fibra de vidrio**

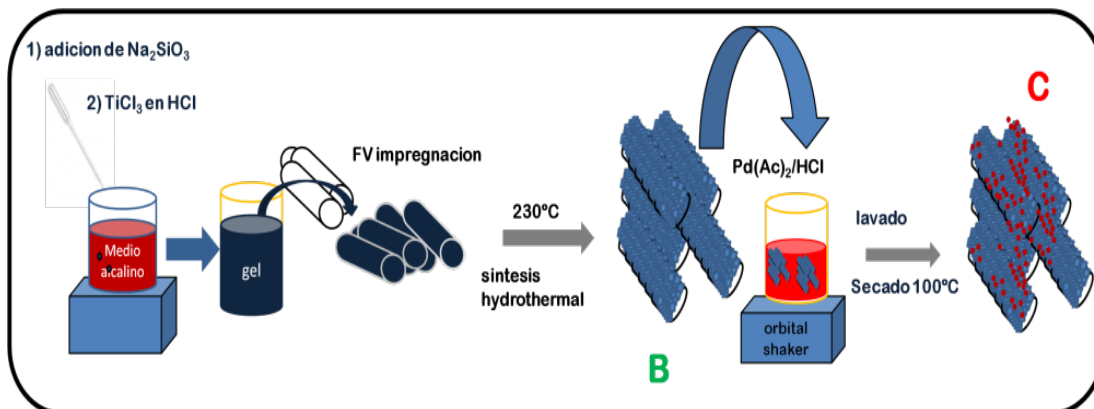
### **5.2.1 Introducción**

El desarrollo de nanoarquitecturas por formación de partículas ensambladas sobre FV que puede actuar como una fuente secundaria de Si (método denominado de "plantilla de sacrificio") puede ser ensayado en otros materiales que presenten en su estructura como elemento fundamental silicio. Este es el caso del titanosilicato JDF-L1 cuya síntesis en presencia de FV transcurre por este proceso y genera los correspondientes materiales tipo FV@JDF-L1.

### **5.2.2 Síntesis y caracterización del titanosilicato JDF-L1 soportado sobre FV**

La síntesis de nanoarquitecturas del tipo FV@JDF-L1 se basa en la preparación inicial de un gel precursor del titanosilicato JDF-L1 en el que se emplea  $\text{TiCl}_3$  como precursor de titanio y que mantiene la proporción 4,2:1:2,9:101 en  $\text{SiO}_2\text{:TiO}_2\text{:Na}_2\text{O:H}_2\text{O}$  (Rubio y col., 2009), siendo esta síntesis del material cristalino una síntesis primaria (ausencia inicial de semillas). Las fibras de vidrio FV en este caso pueden actuar como *plantillas de sacrificio* durante la reacción ya que cuando se impregnan con el gel precursor, debido a que es un medio fuertemente básico puede atacar a la fibra de vidrio durante el proceso, al igual que ocurre con el crecimiento de nanozeolitas sobre FV. La mezcla obtenida en condiciones de síntesis hidrotermal produce cristales de C sobre FV (Figura 5.14). Dadas las propiedades que presentan los cristales formados de titanosilicato, permiten la subsiguiente incorporación de NPs de diversa naturaleza (Pérez-Carvajal y col., 2012). Este hecho ha sido tenido en cuenta para lograr incorporar NPs de Pd mediante ensayos de post-tratamiento en las nanoarquitecturas formadas.

Figura 5.14. Representación esquemática del proceso sintético de las nanoarquitecturas tipo FV-titanosilicato (FV@JDF-L1) y su posterior post-tratamiento para incorporar NPs de Pd.



Las características del proceso sintético requiere condiciones de temperatura más elevada que en los procesos descritos anteriormente para la síntesis de zeolitas sobre FV. Teniendo en cuenta la posibilidad de degradación de la fibra de vidrio se han diseñado ensayos de síntesis a tiempos de reacción variable. Tiempos muy cortos de síntesis no son suficientes para permitir la cristalización de la estructura laminar ya que generalmente no se hace presente hasta que han transcurrido varias horas de síntesis. Mediante DRX (Figura 5.15) se detecta que a tiempos cortos de síntesis (5 h) se presenta mayoritariamente una fase amorfa. Así, aparece una banda ancha entre 20 y 30 grados ( $2\theta$ ), si bien en esta región aparecen algunas reflexiones de baja intensidad correspondientes a alguna/s fase/s cristalina/s presente/s de forma muy minoritaria. Cuando la síntesis se hace en presencia de las fibras de vidrio para este mismo tiempo de reacción (5 h), el difractograma de rayos-X no varía demasiado y se observa aquí también de forma mayoritaria una fase amorfa. Tiempos mayores de síntesis (16 h) permiten cristalizar el gel y los picos detectados mediante DRX se pueden correlacionar con la presencia de la fase deseada JDF-L1 (Pérez-Carvajal y col., 2012). Al sintetizar la nanoarquitectura FV@JDF-L1 con tiempos de 16 h de reacción se pueden detectar tan sólo los picos más intensos que corresponden a la fase JDF-L1 buscada, ya que la presencia de la fibra limita la correcta lectura de todas las reflexiones. Tiempos mucho mayores de síntesis (por ejemplo 96 h) conducen a materiales en los que se detectan con mayor facilidad estos picos de difracción, aunque la intensidad de los mismos y la ausencia de fase amorfa apunta hacia una amplia degradación de la FV.

La formación de estructuras cristalinas tipo JDF-L1 (Du y col.,1996) sobre la fibra comienza a ser predominante tras 16 horas de síntesis (Figura 5.15), si bien esta condición de síntesis hace coexistir con una fase asignada al titanosilicato ETS-4 (Nair y col., 2001). Las pequeñas variaciones en las posiciones de los picos de difracción respecto al titanosilicato puro pueden tentativamente estar relacionadas con ligeras distorsiones estructurales debidas a tensiones internas que no estaban presentes en el sólido aislado. Se puede explicar este hecho teniendo en cuenta que el anclaje de las láminas de titanosilicato sobre la superficie rígida y curva de las fibras puede impedir un perfecto empaquetamiento de la estructura. Además, durante el anclaje a la FV se ha podido provocar la creación de una interfase de una composición distinta en la región situada entre la fibra y el titanosilicato que podría dar lugar a diferentes propiedades estructurales.

Las imágenes FE-SEM (Figura 5.15) indican que para tiempos de síntesis mayores de 4 días no es posible garantizar la persistencia de las fibras de vidrio incorporadas al medio. Tras 4 días de síntesis, la fibra se degrada por completo, manteniendo el agregado de partículas de JDF-L1 un aspecto fibroso, como un simple recuerdo topológico (Figura 5.15d). Así, tras estos tiempos de síntesis de 4 días la estructura está completamente formada por cristales de titanosilicato que están asociados entre sí simplemente por carga estática. Para tiempos de síntesis entre 24 y 48 horas se preserva la estructura de fibra en las nanoarquitecturas formadas, pero los materiales resultantes presentan malas propiedades mecánicas y son fácilmente reducibles a polvo fino.

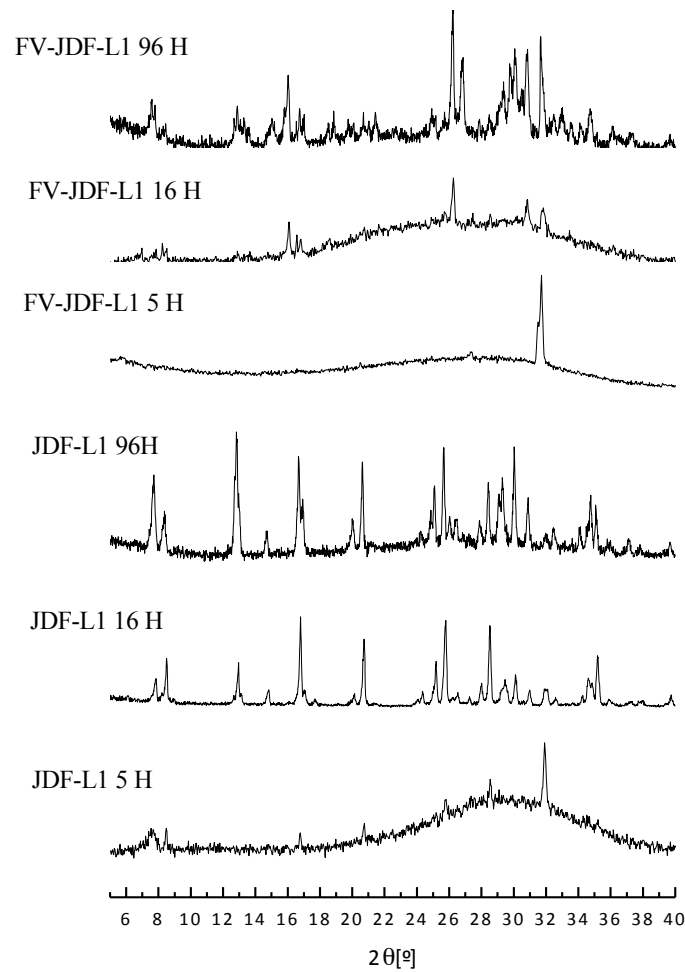


Figura 5.15 Difractogramas de rayos X obtenido para la formación de titanosilicatos JDF-L1, solos o en presencia de FV a tiempos variables.

Por lo tanto, parece clave poder controlar el tiempo de síntesis para poder obtener nanoarquitecturas perfectamente integradas y funcionales. Así se ha visto que para tiempos de síntesis menores de 24 horas (Figura 5.16a) la fibra de vidrio se preserva de una degradación masiva por parte del medio de síntesis. En este caso la FV aparece como el núcleo fibroso del sistema, el cual está rodeado de cristales. No obstante la lixiviación de parte de la fibra en el medio de síntesis ha hecho descender el tamaño inicial de la fibra desde  $10\text{ }\mu\text{m}$  de diámetro hasta alrededor de  $6\text{ }\mu\text{m}$  en la nanoarquitectura resultante, formando a su vez un espesor de capa cristalina de unos  $3\text{ }\mu\text{m}$ , por lo que los cristales parecen estar bien integrados en la fibra. Por tanto, a tiempos de síntesis menores de 24 horas se favorece la síntesis de nanoarquitecturas donde los cristales sintetizados forman un recubrimiento de forma continua y

uniforme, sin que las FV usadas como soporte se hayan de sacrificado totalmente durante el tratamiento hidrotermal (Figura 5.15).

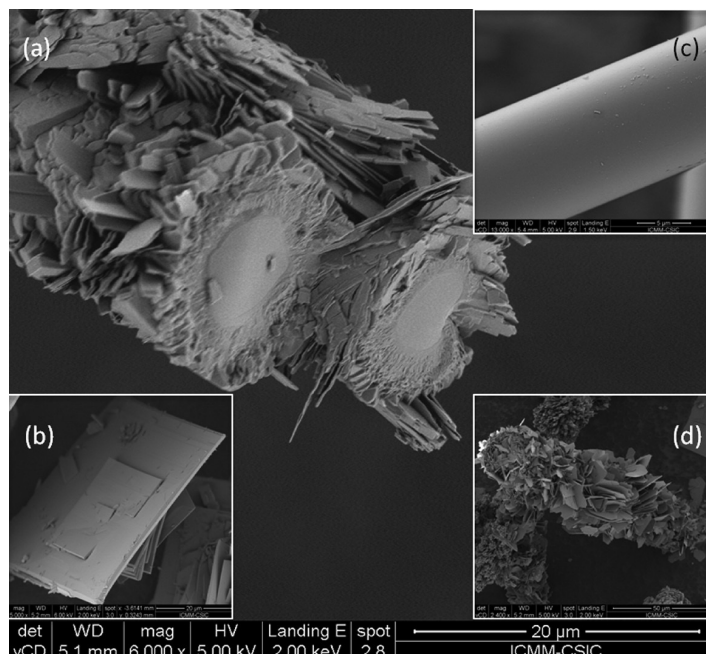


Figura 5.16. Imágenes FE-SEM de (a) sección de la nanoarquitectura FV@JDF-L1, (b) cristales del titanosilicato no soportado JDF-L1, (c) fibra FV y (d) nanoarquitecturas de FV@JDF-L1 tras 4 días de síntesis.

Un efecto inesperado de este modelo de nanoarquitecturas es la disposición radial de los cristales de titanosilicato formados, lo que asociado al carácter laminar de su estructura expone una geometría idónea para aplicaciones donde la superficie expuesta pueda ser clave, como generalmente sucede en procesos gas-sólido. La formación de la organización tan especial del sistema se puede deber a que esta geometría se obtiene como consecuencia de que el principal factor de crecimiento implique la menor velocidad de aporte de la fuente de silicio lixiviada de la FV frente a la fuente principal de silicio, que ya se encuentra en el medio de síntesis, y que favorece un crecimiento de los cristales desde la superficie de la fibra hacia el medio de síntesis. No obstante, se deben explorar con mayor profundidad las razones de esta disposición espacial, ya que otras nanoarquitecturas basadas en cristales que no presentan morfología laminar, como la de la FV@nanosilicalita anteriormente mencionada, no se disponen con esta geometría. En ese caso las NPs parecen crecer ancladas por su eje c sobre la superficie de la fibra, es decir exponiendo la menor

proporción de cristal hacia el exterior. La presencia de titanio sólo en el medio de síntesis también puede ser un factor a tener muy en cuenta a la hora de entender el diferente comportamiento observado en ambos casos.

Mediante un post-tratamiento en medio ácido se ha incorporado paladio a la estructura en forma de nanopartículas. El tamaño de las nanopartículas metálicas obtenidas se encuentran en el rango de 75–300 nm según se deduce en las imágenes de FE-SEM (Figura 5.17B). La presencia de otras NPs metálicas de menor tamaño no ha podido ser detectada en FE-SEM debido a limitaciones de esta técnica.

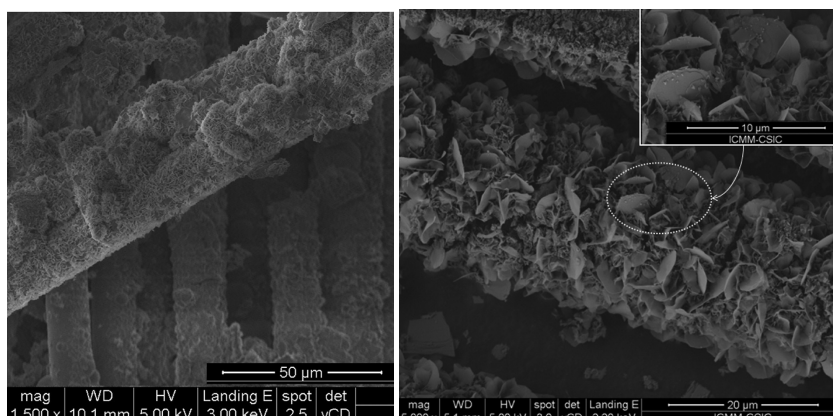


Figura 5.17. Imágenes FE-SEM de la nanoarquitectura A) FV@JDF-L1 y B) FV@Pd-JDF-L1. En la imagen aumentada (recuadro superior en B) puede observarse el carácter laminar de los titanosilicatos con NPs, presumiblemente de Pd.

No obstante debe tenerse en cuenta su posible presencia en las caras de las láminas cristalinas por similitud con los titanosilicatos laminares en presencia de Ag (Perez-Carvajal y col., 2011). El contenido total de Pd ha sido determinado mediante ICP-MS como  $90,0 \pm 0,1 \mu\text{g/g}$ , lo que representa menos del 0,1% en peso respecto al total de la nanoarquitectura. La proporción de cristales ha sido estimada mediante la relación Si/Ti obtenida por TXRF obteniéndose aproximadamente 12% de material cristalino.

A través de dos orientaciones seleccionadas (Figura 5.18) se ha tratado de estimar la existencia de una orientación preferencial del crecimiento cristalino (CPO) (Mateo y col., 2007) una vez los cristales están soportados. El resultado del cálculo de CPO sobre los planos 002 y 202 (0,76) dista de ser nulo por lo que puede especularse que la nucleación ocurre en la superficie de la fibra y se puede así establecer un crecimiento cristalino epitaxial hacia el seno de la disolución.



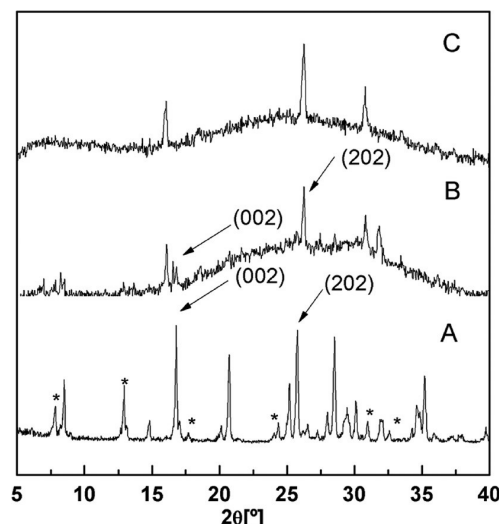


Figura 5.18. Difractogramas de rayos-X de las muestras A) JDF-L1, B) FV@JDF-L1 y C) FV@Pd-JDF-L1.

Después de realizar el tratamiento post-sintético para dopar los cristales de JDF-L1 con NPs de Pd (FV@Pd-JDF-L1), se detecta una disolución parcial que afecta a los cristales más pequeños, así como a los cristales peor formados. No obstante, el ratio Si/Ti se preserva durante el proceso, a la vista a los resultados obtenidos por TXRF, por lo que la composición del titanosilicato parece mantenerse. El difractograma de rayos-X obtenido tras el proceso de dopado se ve alterado (Figura 5.17c), probablemente por la acidez debido a la presencia de protones presentes en el post-tratamiento, que podrían intercambiarse con los iones sodio presentes en el titanosilicato de partida (Rubio y col., 2012). No es de extrañar que no pueda ser detectada mediante DRX la presencia de NPs de Pd en la estructura, al estar presentes en una proporción tan escasa.

Las isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno (Figura 5.19) tanto de los cristales prístinos, como de las nanoarquitecturas sintetizadas exhiben superficies específicas y volúmenes de microporosidad muy bajos (Tabla 5.3). Tanto en el titanosilicato JDF-L1 como en las nanoarquitecturas FV@JDF-L1 y FV@Pd-JDF-L1 se detecta la presencia de mesoporosidad y macroporosidad. Estas isothermas se pueden enmarcar dentro de fenómenos de adsorción de sólidos 2D, donde las estructuras laminares disponen de espacios a los que el nitrógeno puede tener acceso, generando un efecto tipo meso-/macro-poros en sus correspondientes isothermas. El ciclo de histéresis puede clasificarse como un ciclo tipo H3 según la clasificación de Boer y colaboradores (1958). Estos ciclos son comunes en agregados de partículas

planas. Se remarca que en los titanosilicatos soportados sobre las fibras (FV@JDF-L1), la fase adsorbente de la nanoarquitectura, presenta un mayor valor de superficie específica y volumen de porosidad (tanto micro como meso) comparada con las partículas cristalinas que se sintetizan sin soporte (Tabla 5.3). Este sorprendente aumento de adsorción, teniendo en cuenta que la fase adsorbente tan solo está presente en un 12 % del peso total, puede ser debido a que el empaquetamiento de las láminas del titanosilicato está anclado en el FV permitiendo una mayor accesibilidad a la molécula sonda ( $N_2$ ), ya que como se mencionó con anterioridad, las láminas se distribuyen como un castillo de naipes radialmente distribuidas en torno a la fibra. Adicionalmente, los tamaños de los cristales crecidos sobre el soporte parecen ser menores que los de los no soportados sobre la fibra como se puede observar en las imágenes de FE-SEM (Figura 5.16A), lo que presumiblemente pueda conllevar asociada una mayor superficie externa por gramo.

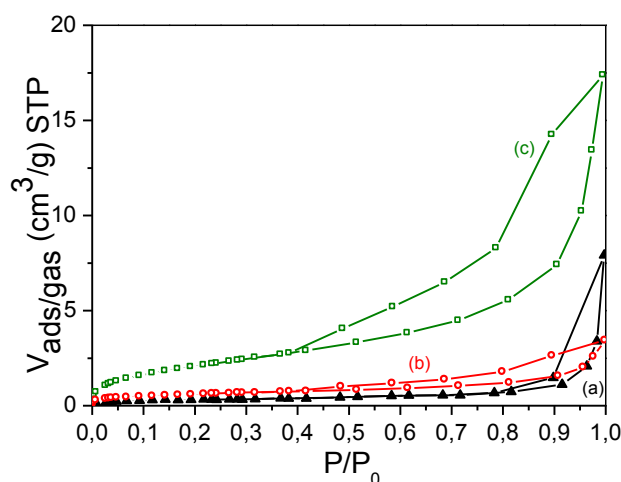


Figura 5.19. Isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno de las muestras (a) titanosilicato JDF-L1, (b) FV@JDF-L1, (c) FV@Pd-JDF-L1.

Cuando se incorporan las nanopartículas de paladio a los cristales de JDF-L1 presentes en la nanoarquitectura se observa una modificación en las propiedades texturales (Tabla 5.3). La superficie específica ( $2 \text{ m}^2/\text{g}$ ) y el volumen de poro se reducen respecto al determinado para FV@JDF-L1 ( $8 \text{ m}^2/\text{g}$ ). A pesar de esto, los valores obtenidos siguen siendo mayores que aquellos obtenidos para el titanosilicato JDF-L1 no soportado. El factor determinante en este colapso de la porosidad se puede asociar a las modificaciones estructurales que se generan al ser expuesta la

nanoarquitectura a un medio fuertemente ácido durante la etapa de dopado. De hecho, es conocido que una acidez alta descende el valor calculado de la superficie específica BET en los titanosilicatos (Kyeong-Won y col., 2009). Por otro lado, se debe destacar que este material presenta un volumen de ultramicroporos determinados a partir de isothermas de CO<sub>2</sub> a 0°C que se encuentra entre uno de los más altos reportados, lo que puede ser también consecuencia del tratamiento ácido. Durante este tratamiento de dopado también se produce un intercambio iónico entre los iones Na<sup>+</sup> de la estructura y los protones proporcionados por el medio ácido, que por tanto podría tener por consecuencia una mejora de la interacción con el adsorbato.

Tabla 5.3. Valores de superficie específica  $S_o$  (BET), volumen de microporo ( $V_\mu$ ), mesoporo ( $V_{meso}$ ) determinados a partir de las isothermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> a -196°C de las muestras de titanosilicato JDF-L1 y de las nanoarquitecturas FV@JDF-L1 y FV@Pd-JDF-L1. El volumen de ultramicroporo ( $V_{up}$ ) ha sido determinado a partir de los resultados de la isoterma de adsorción de CO<sub>2</sub> a 0°C.

muestra	$S_o(\text{BET})\text{m}^2/\text{g}$	$V_\mu$ ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	$V_{meso}$ ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	$V_{up}$ ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )
JDF-L1	1	-	0,001	0,001
FV@JDF-L1	8	0,003	0,022	0,002
FV@Pd-JDF-L1	2	-	0,004	0,007

La Figura 5.20 muestra las isothermas de adsorción de hidrógeno a -196 °C obtenidas mediante un método gravimétrico a presiones entre 1 y 4 MPa. Se comprueba que este tipo de materiales presentan una remarcable adsorción de hidrógeno en relación a su baja superficie específica determinada a partir de la adsorción de nitrógeno. El valor de almacenamiento de hidrógeno que se alcanza con estas muestras es del mismo orden que el obtenido para carbones porosos del entorno de 200 m<sup>2</sup>/g (Casa-Lillo y col., 2002). Este hecho sugiere que este tipo de materiales presente otros poros muy finos donde se pueda acomodar la molécula de hidrógeno pero no la de CO<sub>2</sub>, al menos en las condiciones experimentales ensayadas. A este respecto debe

señalarse que el tamaño de la molécula de hidrógeno es de 0,24 nm frente a los 0,34 nm que presenta la molécula de CO<sub>2</sub>.

Comparando el sistema soportado (FV@JDF-L1) con el sistema una vez dopado (FV@Pd-JDF-L1) se observan diferencias no solo en la capacidad total de retención, sino también en la forma de la isoterma (Figura 5.19). La curvatura que presenta la isoterma de este último material es más pronunciada, por tanto la nanoarquitectura que contiene paladio presenta una afinidad mayor entre adsorbente y adsorbato. En todo caso, en las nanoarquitecturas FV@JDF-L1 y FV@Pd-JDF-L1 se alcanza un pseudo-plateau, que de nuevo apunta hacia la presencia de poros con paredes muy próximas (Wang y Johnson, 1999). Por otro lado, el porcentaje de hidrógeno adsorbido por el titanosilicato JDF-L1 es casi 0,7% en peso, en el rango de presiones estudiado y aumenta hasta 0,9% en peso después de dopar la muestra con Pd.

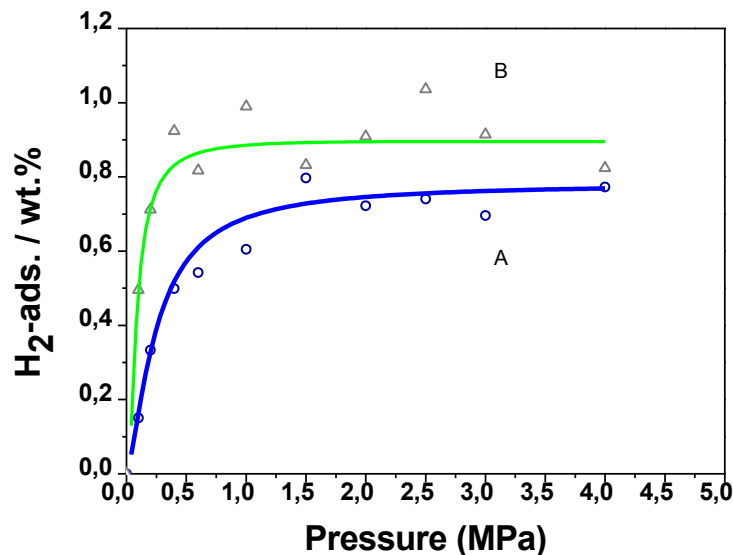


Figura 5.20. Isotermas de adsorción de hidrógeno a -196°C de las muestras FV@JDF-L1 (A) y FV@Pd-JDF-L1 (B).

Cuando la isoterma de adsorción de hidrógeno se realiza a temperatura ambiente (Figura 5.20) y a presiones de hasta 20 MPa, se observa un aumento incluso mayor en el hidrógeno retenido en las nanoarquitecturas que contienen Pd frente a las nanoarquitecturas sin dopar. Se alcanza a 0,46 % en peso la capacidad de almacenamiento de hidrógeno en el caso de los sistemas FV@Pd-JDF-L1. Se observa además que la muestra FV@JDF-L1 retiene 0,14% en peso de hidrógeno.

Este valor de adsorción de hidrógeno se mantiene constante en un segundo ciclo de adsorción-desorción, una vez que la muestra ha desorbido el hidrógeno en un primer ciclo y tras ser sometido, una vez desorbido el gas, a un ciclo de sonicado en agua (SM), típico en el estudio de estabilidad de materiales adsorbentes soportados.

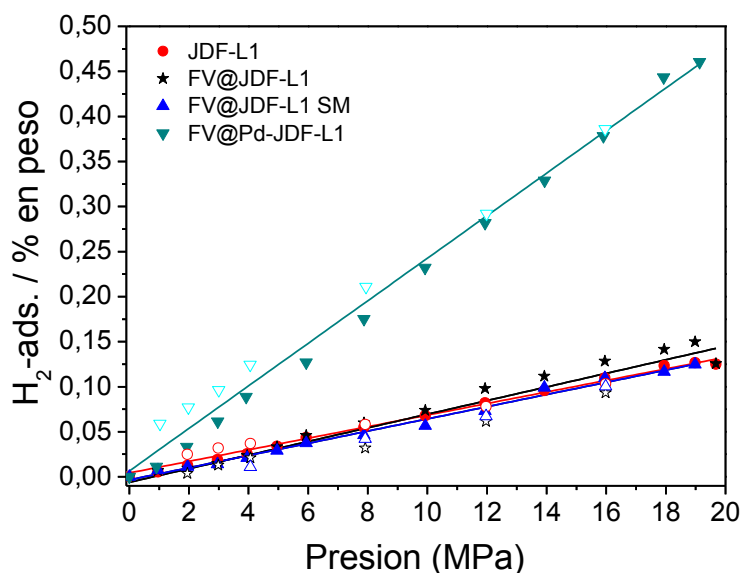


Figura 5.21. Isotermas de adsorción-desorción de hidrógeno a 25°C de las muestras JDF-L1, FV@JDF-L1, FV@Pd-JDF-L1, así como de esta última muestra una vez desorbido el hidrógeno en un primer ciclo y tras ser sometido, una vez desorbido el gas, a un ciclo de sonicado en agua (SM).

Los valores de  $H_2$  adsorbidos son relativamente bajos, pero son valores representativos en términos de almacenamiento de hidrógeno y comparables al de otros sólidos que presentan un área específica, volumen de microporo y ultramicroporo mucho mayores (Casa-Lillo, 2002, Thomas, 2009). Adicionalmente la posibilidad de incorporar metales nobles, como el paladio, que aumentan su capacidad de retención, los hace más interesantes en términos de potencial aplicación. La incorporación de Pd a la nanoarquitectura puede estar favoreciendo un proceso de *spillover*. Este tipo de procesos ha sido observado en otro tipo de materiales como carbones porosos, fibras y MOFs (Wang yYang, 2008; Miller y col., 2009; Contescu y col., 2009). En el caso concreto de carbones, el efecto *spillover* se relaciona con una catálisis disociativa de la molécula de hidrógeno en la partícula de metal, por lo que se forman especies monoatómicas capaces de interaccionar con los carbonos insaturados (Wang yYang, 2008). En el caso de IrMOF dopado con Pt (Miller y col., 2009), se describe como una quimisorción reversible sobre la propia

estructura metalorgánica. La isoterma de adsorción de hidrógeno en los MOFs dopados es sustancialmente mayor que en el material puro, siendo lineal en el rango de presiones, lo que es consistente con el fenómeno de *spillover*. Estos fenómenos están de acuerdo también con lo observado en la muestra FV@Pd-JDF-L1. Además estas diferencias entre la muestra dopada con metal y sin dopar es menor al reducir la temperatura de adsorción a -196°C. Este otro aspecto refuerza que el proceso esté dirigido por *spillover* ya que el descenso de temperatura limita un proceso cinético como éste. Tentativamente, puede postularse que el hidrógeno disociado se incorpora a la estructura a través de procesos redox que puede presentar el titanio pentacoordinado presente en la estructura de los cristales de titanosilicato JDF-L1. Este hecho posibilitaría además en este tipo de estructuras abrir un nuevo campo de aplicación tal vez enfocado hacia nuevos procesos catalíticos.

### 5.2.3 Conclusiones

El método de síntesis conocido como de "plantilla de sacrificio" ha sido adaptado para formar nuevas nanoarquitecturas estables y funcionales compuestas por fibra de vidrio y titanosilicatos laminares (JDF-L1), donde las láminas pueden alcanzar una disposición radial en torno a la fibra FV.

Sobre estas estructuras es posible acomodar NPs de Pd mediante un post-tratamiento basado en química suave que favorecen su potencial aplicación en almacenamiento de energía mediante procesos de adsorción de hidrógeno.

## Conclusiones Generales

De acuerdo con los objetivos inicialmente planteados, se han preparado nuevas nanoarquitecturas basadas en materiales porosos ensamblados a diversos sustratos silícicos de dimensiones en la escala nanométrica, micrométrica y macroscópica. Los resultados mas significativos se pueden agrupar en los siguientes cuatro bloques:

1. **Nanoarquitecturas basadas en arcillas de tipo laminar (montmorillonita) y fibroso (sepiolita) ensambladas a nanopartículas de dióxido de titanio (fase anatasa).** Se ha logrado la incorporación a estos sistemas de nanopartículas (NPs) de metales nobles (Pt y Pd) mediante dos vías de síntesis: la primera, basada en la incorporación de los precursores de las NPs del metal noble durante el proceso de ensamblado del  $\text{TiO}_2$ , y la segunda vía mediante post-tratamiento de las nanoarquitecturas arcilla/ $\text{TiO}_2$  por fotodeposición del metal noble a partir de una sal de dicho metal. Se ha comprobado que mediante esta última vía se consigue un ensamblado preferencial de las NPs de metales nobles formadas sobre las NPs de anatasa. Las nanoarquitecturas resultantes actúan como fotocatalizadores activos en la producción de hidrógeno mediante fotorreformado de metanol, siendo la más eficiente la basada en el sistema sepiolita/ $\text{TiO}_2$  decorada con NPs de Pt fotodepositadas.
2. **Nanoarquitecturas formadas por ensamblado de NPs de dióxido de titanio a un sustrato de silicio modificado con tensioactivos.** Se ha desarrollado una nueva metodología para generar recubrimientos mesoporosos continuos y homogéneos de dióxido de titanio basada en la creación de una interfase organofílica sobre el sustrato de silicio sobre la cual, mediante procesos de interdifusión, se origina un film de anatasa con porosidad variable. Se ha comprobado que la presencia de la interfase del tensioactivo tiene un carácter estructurante en el recubrimiento obtenido en el rango de mesoporos en el caso del empleo de P123 sobre las obleas de silicio. El mecanismo de formación propuesto ofrece una alternativa al clásico método conocido como EISA, que al permitir controlar otras variables en la

síntesis puede dar lugar a nuevas nanoarquitecturas que presenten, por ejemplo, porosidad interna con capas más densas en la superficie del film de potencial interés en el procesamiento de materiales en multicapas. Se ha comprobado la actividad fotocatalítica de estas nanoarquitecturas lo que abre camino a diversas aplicaciones relacionadas con estos materiales.

3. **Nanoarquitecturas formadas por ensamblado de NPs de dióxido de silicio y de dióxido de titanio sobre fibra de vidrio modificada con tensioactivos.** Aplicando una metodología directamente relacionada con las arriba descritas, se han empleado interfases organofílicas que con procesos sol-gel logran recubrimientos mesoporosos de sílice y de anatasa sobre fibra de vidrio. Se ha comprobado que este procedimiento es aplicable tanto a fibras de vidrio dispersas o conformadas como membranas del tipo de los discos de filtración de borosilicato. Se postula que el mecanismo de formación de mesoporos está relacionado con el crecimiento de las NPs generadas in situ de manera limitada debido a la presencia del tensioactivo. Por otra parte, se ha observado que los recubrimientos mesoporosos de NPs de sílice sobre fibra de vidrio permiten impregnar estas nanoarquitecturas con otros compuestos activos, como por ejemplo un colorante orgánico sensible a cambios de pH. Además, en el caso de los recubrimientos mesoporosos basados en NPs de  $\text{TiO}_2$  presentan actividad fotocatalítica. Todas estas propiedades abren nuevos caminos para el desarrollo de nuevos materiales funcionales.
4. **Nanoarquitecturas de zeolitas ensambladas a fibra de vidrio mediante aplicación de un método controlado de plantilla-sacrificio.** Se ha probado la posibilidad de crecer nanozeolitas de tipo MFI dispersas sobre fibra de vidrio mediante el control de las condiciones de síntesis que permite el ensamblado con una degradación controlada de la fibra de vidrio. Este tipo de materiales, mejora las propiedades de adsorción respecto al material no soportado referido a masa de fase activa, por lo que puede ser de interés en aplicaciones relacionadas con procesos de interfase sólido-gas. Este método



ha sido adaptado para formar nanoarquitecturas estables y funcionales compuestas por titanosilicatos laminares ensamblados a fibra de vidrio donde las láminas crecidas se disponen de forma radial en torno a la fibra. Los materiales resultantes se pueden decorar por depósito de NPs de Pd generando nanoarquitecturas de interés en la adsorción de  $H_2$  con evidente implicación en almacenamiento de energía.

## Bibliografía

- Aminian, M. K., Taghavinia, N., Irajizad, A., & Mahdavi, S. M. (2007). Adsorption of TiO<sub>2</sub> nanoparticles on glass fibers. *The Journal of Physical Chemistry C*, 111(27), 9794-9798.
- Aono, M., Bando, Y., & Ariga, K. (2012). Nanoarchitectonics: Pioneering a new paradigm for nanotechnology in materials development. *Advanced Materials*, 24(2), 150-151.
- Aranda, P. & Ruiz-Hitzky, E. Nanoarchitectures based on sepiolite: assembly of nanoparticles, en CMS Workshop Lectures Series Vol. 22, “Surface modification of clays and nanocomposites”, Cap. 4, G. Beall & C.E. Powell eds., The Clay Minerals Society, Chantilly, Virginia (USA) (en prensa)
- Aranda, P., Kun, R., Martín-Luengo, M. A., Letaïef, S., Dékány, I., & Ruiz-Hitzky, E. (2008). Titania– sepiolite nanocomposites prepared by a surfactant templating colloidal route. *Chemistry of Materials*, 20(1), 84-91.
- Ariga, K. (2012) Manipulation of Nanoscale Materials: An Introduction to Nanoarchitectonics; Royal Society of Chemistry: Cambridge, U.K.
- Ariga, K., Vinu, A., Yamauchi, Y., Ji, Q., & Hill, J. P. (2012). Nanoarchitectonics for mesoporous materials. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 85(1), 1-32.
- Auerbach, S. M., Carrado, K. A., & Dutta, P. K. (2004). Handbook of layered materials. Marcel Dekker, New York..
- Bach, U., Lupo, D., Comte, P., Moser, J. E., Weissörtel, F., Salbeck, J., & Grätzel, M. (1998). Solid-state dye-sensitized mesoporous TiO<sub>2</sub> solar cells with high photon-to-electron conversion efficiencies. *Nature*, 395(6702), 583-585.
- Bass, J. D., Grosso, D., Boissiere, C., & Sanchez, C. (2008). Pyrolysis, crystallization, and sintering of mesostructured titania thin films assessed by in situ thermal ellipsometry. *Journal of the American Chemical Society*, 130(25), 7882-7897.

- Bell, L. N. & Labuza T. P. (2000). Moisture sorption. Practical aspects of isotherms measurement and use, American Association of Cereal Chemists, St. Paul, Minnesota, 2nd edn.
- Belver, C., Aranda, P., & Ruiz-Hitzky, E. (2013). Silica–alumina/sepiolite nanoarchitectures. *Journal of Materials Chemistry A*, 1(25), 7477-7487.
- Belver, C., Aranda, P., Martín-Luengo, M. A., & Ruiz-Hitzky, E. (2012). New silica/alumina–clay heterostructures: Properties as acid catalysts. *Microporous and Mesoporous Materials*, 147(1), 157-166.
- Bergaya, F., Theng, B. K., & Lagaly, G. (Eds.). (2011). *Handbook of clay science* (Vol. 1). Elsevier, Amsterdam.
- Boccaccini, A. R., Karapappas, P., Marijuan, J. M., & Kaya, C. (2004). TiO<sub>2</sub> coatings on silicon carbide and carbon fibre substrates by electrophoretic deposition. *Journal of materials science*, 39(3), 851-859.
- Brauner, K., & Preisinger, A. (1956). Structure and origin of sepiolite. *Miner. Petr. Mitt*, 6, 120-140.
- Brigatti, M. F., Galan, E., & Theng, B. K. G. (2006). Structures and mineralogy of clay minerals. *Handbook of clay science*, 1, 19-69.
- Brinker, C. J., Lu, Y., Sellinger, A., & Fan, H. (1999). Evaporation-induced self-assembly: nanostructures made easy. *Advanced materials*, 11(7), 579-585.
- Camblor, M. A., & Bong Hong, S. (2010). Synthetic Silicate Zeolites: Diverse Materials Accessible Through Geoinspiration. *Porous Materials*, 265-325.
- Camblor, M. A., Corma, A., & Perez-Pariente, J. (1993). Synthesis of titanoaluminosilicates isomorphous to zeolite beta, active as oxidation catalysts. *Zeolites*, 13(2), 82-87.
- Cao, G. *Nanostructures and Nanomaterials: Synthesis, Properties and Applications*, Imperial College Press, 2004
- Nanocomposites, P. C. (2000). Pinnavaia, TJ, Beall, GW, Eds. *Wiley Series in Polymer Science*.

- Carp, O., Huisman, C. L., & Reller, A. (2004). Photoinduced reactivity of titanium dioxide. *Progress in solid state chemistry*, 32(1), 33-177.
- Casa-Lillo, M.; Lamari-Darkrim, F.; Cazorla-Amorós, D.; & Linares-Solano, A. (2002) Hydrogen storage in activated carbons and activated carbon fibers. *J. Phys. Chem. B*, 106, 10930–10934.
- Castarlenas, S., Gorgojo, P., Casado-Coterillo, C., Masheshwari, S., Tsapatsis, M., Téllez, C., & Coronas, J. (2013). Melt compounding of swollen titanosilicate JDF-L1 with polysulfone to obtain mixed matrix membranes for H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> separation. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 52(5), 1901-1907.
- Cheng, H., Ma, J., Zhao, Z., & Qi, L. (1995). Hydrothermal preparation of uniform nanosize rutile and anatase particles. *Chemistry of Materials*, 7(4), 663-671.
- Chmielarz, L., Gil, B., Kuśtrowski, P., Piwowarska, Z., Dudek, B., & Michalik, M. (2009). Montmorillonite-based porous clay heterostructures (PCHs) intercalated with silica–titania pillars—synthesis and characterization. *Journal of Solid State Chemistry*, 182(5), 1094-1104.
- Chuan, X. Y., Hirano, M., & Inagaki, M. (2004). Preparation and photocatalytic performance of anatase-mounted natural porous silica, pumice, by hydrolysis under hydrothermal conditions. *Applied Catalysis B: Environmental*, 51(4), 255-260.
- Contescu, C. I.; Brown, C. M.; Liu, Y.; Bhat, V. V.; Gallego, N. C. (2009) Detection of hydrogen spillover in palladium-modified activated carbon fibers during hydrogen adsorption. *J. Phys. Chem. C*, 113, 5886–5890.
- Corma, A. (1997). From microporous to mesoporous molecular sieve materials and their use in catalysis. *Chemical reviews*, 97(6), 2373-2420.
- Crepaldi, E. L., Soler-Illia, G. J. D. A., Grosso, D., Cagnol, F., Ribot, F., & Sanchez, C. (2003). Controlled formation of highly organized mesoporous titania thin films: from mesostructured hybrids to mesoporous nanoanatase TiO<sub>2</sub>. *Journal of the American Chemical Society*, 125(32), 9770-9786.

- Cundy, C. S., & Cox, P. A. (2003). The hydrothermal synthesis of zeolites: history and development from the earliest days to the present time. *Chemical Reviews*, 103(3), 663-702.
- De Boer, J. H. (1958). *The Shape of Capillaries. The structure and properties of porous materials.* (eds. Everett, D. H., & Stone, F. S) Butterworths, London.
- Diebold, U. (2003). The surface science of titanium dioxide. *Surface science reports*, 48(5), 53-229.
- Djerdj, I., Tonejc, A., & Tonejc, A. (2004). Structural investigations of nanocrystalline TiO<sub>2</sub> samples. *Electron Crystallography: Novel Approaches for Structure Determination of Nanosized Materials. Journal of alloys and compounds*, 413(1), 159-174.
- Du, H., Fang, M., Chen, J., & Pang, W. (1996). Synthesis and characterization of a novel layered titanium silicate JDF-L1. *J. Mater. Chem.*, 6(11), 1827-1830.
- Faustini, M., Boissière, C., Nicole, L., & Grosso, D. (2013). From chemical solutions to inorganic nanostructured materials: a journey into evaporation-driven processes. *Chemistry of Materials*, 26(1), 709-723.
- Faustini, M., Louis, B., Albouy, P. A., Kuemmel, M., & Grosso, D. (2010). Preparation of Sol–Gel Films by Dip-Coating in Extreme Conditions. *The Journal of Physical Chemistry C*, 114(17), 7637-7645.
- Faustini, M., Nicole, L., Boissiere, C., Innocenzi, P., Sanchez, C., & Grosso, D. (2010). Hydrophobic, antireflective, self-cleaning, and antifogging sol–gel coatings: an example of multifunctional nanostructured materials for photovoltaic cells. *Chemistry of Materials*, 22(15), 4406-4413.
- Ferdov, S., Kolitsch, U., Lengauer, C., Tillmanns, E., Lin, Z., & Sá Ferreira, R. A. (2007). Refinement of the layered titanosilicate AM-1 from single-crystal X-ray diffraction data. *Acta Crystallographica Section E: Structure Reports Online*, 63(11), i186-i186.

- Fésüs, Á. (2010). Remarks on the emerging regulation methods of emerging nanotechnologies. *Social and Management Sciences*, 17(1), 3-16.
- Fisher, L. R., & Lark, P. D. (1980). The effect of adsorbed water vapor on liquid water flow in pyrex glass capillary tubes. *Journal of Colloid and Interface Science*, 76(1), 251-253.
- Fujishima, A.; Rao, T.N.; Tryk, D.A. (2000) Titanium dioxide photocatalysis. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Review* (1), 1-21.
- Garrido, M. (2003) “Diseño, desarrollo y puesta a punto de un sistema de anodización controlada de aluminio para producción de membranas porosas”, Trabajo Fin de Carrera en Ingeniería Técnica Industrial (Ingeniería Química), Universidad Autónoma de Madrid.
- Giarola, M., Sanson, A., Monti, F., Mariotto, G., Bettinelli, M., Speghini, A., & Salviulo, G. (2010). Vibrational dynamics of anatase TiO<sub>2</sub>: Polarized Raman spectroscopy and ab initio calculations. *Physical Review B*, 81(17), 174305.
- Gómez-Avilés, A., Aranda, P., Fernandes, F. M., Belver, C., & Ruiz-Hitzky, E. (2013). Silica-sepiolite nanoarchitectures. *Journal of nanoscience and nanotechnology*, 13(4), 2897-2907.
- Grosso, D., Cagnol, F., Soler-Illia, G. D. A., Crepaldi, E. L., Amenitsch, H., Brunet-Bruneau, A A. Bourgeoisand & Sanchez, C. (2004). Fundamentals of Mesosstructuring Through Evaporation-Induced Self-Assembly. *Advanced Functional Materials*, 14(4), 309-322.
- Hadjiivanov, K. I., & Klissurski, D. G. (1996). Surface chemistry of titania (anatase) and titania-supported catalysts. *Chemical Society Reviews*, 25(1), 61-69.
- Hidalgo, M. C., Murcia, J. J., Navío, J. A., & Colón, G. (2011). Photodeposition of gold on titanium dioxide for photocatalytic phenol oxidation. *Applied Catalysis A: General*, 397(1), 112-120.

- Hoffmann, M. R., Martin, S. T., Choi, W., & Bahnemann, D. W. (1995). Environmental applications of semiconductor photocatalysis. *Chemical reviews*, 95(1), 69-96.
- Hong, Y. K., Kim, H., Lee, G., Kim, W., Park, J. I., Cheon, J., & Koo, J. Y. (2002). Controlled two-dimensional distribution of nanoparticles by spin-coating method. *Applied physics letters*, 80(5), 844-846.
- Interfacial Nanoarchitectonics Special Issue (2013) *Langmuir* 29 (24) 7179-7564.
- Ismail, A. E., Awang, M. K., & Sa'At, M. H. (2007). "Tensile strength of natural fiber reinforced polyester composite." *Solid State Science and Technology* 909, 174-179.
- Jaroenworarluck, A., Sunsaneeyametha, W., Kosachan, N., & Stevens, R. (2006). Characteristics of silica-coated TiO<sub>2</sub> and its UV absorption for sunscreen cosmetic applications. *Surface and Interface Analysis*, 38(4), 473-477.
- Kokotailo, G. T., Lawton, S. L., & Olson, D. H. (1978). Structure of synthetic zeolite ZSM-5. *Nature*, 272, 437-438.
- Koo, H. J., Jur, J. S., Woodroof, M., Kalanyan, B., Lee, K., Devine, C. K., & Parsons, G. N. (2012). Stable anatase TiO<sub>2</sub> coating on quartz fibers by atomic layer deposition for photoactive light-scattering in dye-sensitized solar cells. *Nanoscale*, 4(15), 4731-4738.
- Kovtyukhova, N. I., Ollivier, P. J., Martin, B. R., Mallouk, T. E., Chizhik, S. A., Buzaneva, E. V., & Gorchinskiy, A. D. (1999). Layer-by-layer assembly of ultrathin composite films from micron-sized graphite oxide sheets and polycations. *Chemistry of Materials*, 11(3), 771-778.
- Kresge, C. T., Leonowicz, M. E., Roth, W. J., Vartuli, J. C., & Beck, J. S. (1992). Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism. *Nature*, 359(6397), 710-712.

- Kyeong-Won, P.; Jong Hwa, J.; Jong, K.; Sung-Kyu, K.; Oh-Yun, K. (2009) Preparation of mesoporous silica-pillared H<sup>+</sup>-titanosilicates. *Microporous Mesoporous Mater.*, 118, 100–105.
- Larlus, O., Valtchev, V., Patarin, J., Faust, A. C., & Maquin, B. (2002). Preparation of silicalite-1/glass fiber composites by one-and two-step hydrothermal syntheses. *Microporous and mesoporous materials*, 56(2), 175-184.
- LeChen, N. Y., Kaeding, W. W., & Dwyer, F. G. (1979). Para-directed aromatic reactions over shape-selective molecular sieve zeolite catalysts. *Journal of the American Chemical Society*, 101(22), 6783-6784.
- Letaief, S., & Ruiz-Hitzky, E. (2003). Silica–clay nanocomposites. *Chemical Communications*, (24), 2996-2997.
- Levitz, P., Van Damme, H., & Keravis, D. (1984). Fluorescence decay study of the adsorption of nonionic surfactants at the solid-liquid interface. 1. Structure of the adsorption layer on a hydrophilic solid. *The Journal of Physical Chemistry*, 88(11), 2228-2235.
- Li, W., & Zhao, D. (2013). An overview of the synthesis of ordered mesoporous materials. *Chem. Commun.*, 49(10), 943-946.
- Li, W., Wu, Z., Wang, J., Elzatahry, A. A., & Zhao, D. (2013). A perspective on mesoporous TiO<sub>2</sub> materials. *Chemistry of Materials*, 26(1), 287-298.
- Lin, Z., Rocha, J., Brandao, P., Ferreira, A., Esculcas, A. P., Pedrosa de Jesus, J. D., & Anderson, M. W. (1997). Synthesis and structural characterization of microporous umbite, penkvilksite, and other titanosilicates. *The Journal of Physical Chemistry B*, 101(36), 7114-7120.
- Louis, B., Tezel, C., Kiwi-Minsker, L., & Renken, A. (2001). Synthesis of structured filamentous zeolite materials via ZSM-5 coatings of glass fibrous supports. *Catalysis today*, 69(1), 365-370.



- Manova, E., Aranda, P., Angeles Martín-Luengo, M., Letaïef, S., & Ruiz-Hitzky, E. (2010). New titania-clay nanostructured porous materials. *Microporous and Mesoporous Materials*, 131(1), 252-260.
- Marsh, H., & Rand, B. (1970). The characterization of microporous carbons by means of the Dubinin-Radushkevich equation. *Journal of Colloid and Interface Science*, 33(1), 101-116.
- Mateo, E.; Lahoz, R.; de la Fuente, G. F.; Paniagua, A.; Coronas, J.; & Santamaria, J. (2007) Growth of silicalite-1 by a method involving separation of reactants. *Chem. Mater.*, 19, 594–599.
- Medina-Valtierra, J., Frausto-Reyes, C., Calixto, S., Bosch, P., & Hugo Lara, V. (2007). The influence of surfactants on the roughness of titania sol–gel films. *Materials characterization*, 58(3), 233-242.
- Michaeli, W., Wegener, M. (1989). *Tecnología de los composites/plásticos reforzados*, Ed. Hanser.
- Miller, M. A.; Wang, C.-Y.; Merrill, G. N. (2009) Experimental and theoretical investigation into hydrogen storage via spillover in IRMOF-8. *J. Phys. Chem. C*, 113, 3222–3231.
- Miracle, D. B., Donaldson, S.L., ASM International Handbook Committee (2001). *ASM Handbook Composites Vol. 21*, Materials Park: ASM International.
- Mitchell, S., Michels, N. L., & Pérez-Ramírez, J. (2013). From powder to technical body: the undervalued science of catalyst scale up. *Chemical Society Reviews*, 42(14), 6094-6112.
- Momma, K., & Izumi, F. (2011) "VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data," *J. Appl. Crystallogr.*, 44, 1272-1276.
- Monnier, F. Schüth, Q. Huo, D. Kumar, D. Margolese, R. S. Maxwell, G. D. Stucky, M. Krishnamurty, P. Petroff, A. Firouzi, M. Janicke B. & Chmelka, F. (1993)

- Cooperative formation of inorganic-organic interfaces in the synthesis of silicate mesostructures, *Science*, 261 1299-1303.
- Nair, S.; Jeong, H.; Chandrasekaran, A.; Braunbarth, C.; Tsapatsis, M.; & Kuznicki, S. (2001) Synthesis and structure determination of ETS-4 single crystals. *Chem. Mater.*, 13, 4247–4254.
- Nicole, L., Boissière, C., Grosso, D., Quach, A., & Sanchez, C. (2005). Mesostructured hybrid organic–inorganic thin films. *Journal of Materials Chemistry*, 15(35-36), 3598-3627.
- Obregón, & S, Colón, G. (2014). Excellent photocatalytic activity of Yb<sup>3+</sup>, Er<sup>3+</sup> co-doped BiVO<sub>4</sub> photocatalyst, *Applied Catalysis B Environmental*, 152, 328–334.
- Obregón, S, & Colón, G. (2014). Improved H<sub>2</sub> production of Pt-TiO<sub>2</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-MnO<sub>x</sub> composites by an efficient handling of photogenerated charge pairs. *Applied Catalysis B: Environmental* 144 (2014) 775–782.
- Ohsaka, T., Izumi, F., & Fujiki, Y. (1978). Raman spectrum of anatase, TiO<sub>2</sub>. *Journal of Raman Spectroscopy*, 7(6), 321-324.
- Okada, T., Yoshido, S., Miura, H., Yamakami, T., Sakai, T., & Mishima, S. (2012). Swellable microsphere of a layered silicate produced by using monodispersed silica particles. *The Journal of Physical Chemistry C*, 116 (41), 21864-21869.
- Olson, D. H., Kokotailo, G. T., Lawton, S. L., & Meier, W. M. (1981). Crystal structure and structure-related properties of ZSM-5. *The Journal of Physical Chemistry*, 85(15), 2238-2243.
- Ozin, G. A., Manners, I., Fournier-Bidoz, S., & Arsenault, A. (2005). Dream nanomachines. *Advanced Materials*, 17(24), 3011-3018.
- Park, K. W., Seo, H. J., & Kwon, O. Y. (2014). Mesoporous silica-pillared titanosilicate as catalytic support for partial oxidation of methane. *Microporous and Mesoporous Materials*, 195, 191-196.

- Pérez-Carvajal, J., Lalueza, P., Casado, C., Téllez, C., & Coronas, J. (2012). Layered titanossilicates JDF-L1 and AM-4 for biocide applications. *Applied Clay Science*, 56, 30-35.
- Perez-Ramirez, J., Christensen, C. H., Egeblad, K., Christensen, C. H., & Groen, J. C. (2008). Hierarchical zeolites: enhanced utilisation of microporous crystals in catalysis by advances in materials design. *Chemical Society Reviews*, 37(11), 2530-2542.
- Persson, A. E., Schoeman, B. J., Sterte, J., & Otterstedt, J. E. (1994). The synthesis of discrete colloidal particles of TPA-silicalite-1. *Zeolites*, 14(7), 557-567.
- Rahimi, N., & Karimzadeh, R. (2011). Catalytic cracking of hydrocarbons over modified ZSM-5 zeolites to produce light olefins: A review. *Applied Catalysis A: General*, 398(1), 1-17.
- Reddy, E. P., Davydov, L., & Smirniotis, P. (2003). TiO<sub>2</sub>-loaded zeolites and mesoporous materials in the sonophotocatalytic decomposition of aqueous organic pollutants: the role of the support. *Applied Catalysis B: Environmental*, 42(1), 1-11.
- Ren, Y., Ma, Z., & Bruce, P. G. (2012). Ordered mesoporous metal oxides: synthesis and applications. *Chemical Society Reviews*, 41(14), 4909-4927.
- Roberts, M. A., Sankar, G., Thomas, J. M., Jones, R. H., Du, H., Chen, J., & Xu, R. (1996). Synthesis and structure of a layered titanossilicate catalyst with five-coordinate titanium. *Nature* 381, 401-404.
- Rocha, J., & Anderson, M. W. (2000). Microporous Titanossilicates and other Novel Mixed Octahedral-Tetrahedral Framework Oxides. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2000(5), 801-818.
- Rouquerol, F.; Rouquerol, J.; Sing, K. (1990) Adsorption by Powders and Porous Solids; Academic Press: San Diego, CA. Chapter 4, pp 191-236.

- Rubio, C.; Casado, C.; Gorgojo, P.; Etayo, F.; Uriel, S.; Tellez,.; Coronas, J. Exfoliated titanosilicate material UZAR-S1 obtained from JDF-L1. *Eur. J. Inorg. Chem.* 2010, 159–163.
- Rubio, C.; Casado, C.; Uriel, C.; Tellez, C.; Coronas, J. (2009). Seeded synthesis of layered titanosilicate JDF-L1. *Mater. Lett.* 63, 113–115.
- Ruiz-Hitzky, E. & Van Meerbeek, E. (2011). Handbook of clay science (Vol. 1). (eds F. Bergaya, B. K. G. Theng, G. Lagaly) Elsevier, Amsterdam, pp. 583-623.
- Ruiz-Hitzky, E. (2001) Molecular access to intracrystalline tunnels of sepiolite *J. Mater. Chem.*, 11, 86-91.
- Ruiz-Hitzky, E. (2004) Organic-Inorganic materials: From intercalation chemistry to devices, en Functional hybrid materials (eds P. Gómez-Romero, C. Sanchez) Wiley-VCH, Weinheim,, 15-50.
- Ruiz-Hitzky, E., Aranda, P Novel architectures in porous materials based on clays *J Sol-Gel Sci Technol* (2014) 70:307–316 DOI 10.1007/s10971-013-3237-9.
- Ruiz-Hitzky, E., Aranda, P., & Serratos, J. M. (2004). Clay organic interactions: organoclay complexes and polymer-clay nanocomposites, en Handbook of layered materials, (eds. S. M. Auerbach, K. A. Carrado, P. K. Dutta), Marcel Dekker, New York, pp. 91-154.
- Ruiz-Hitzky, E., Aranda, P., Darder, M., & Ogawa, M. (2011). Hybrid and biohybrid silicate based materials: molecular vs. block-assembling bottom-up processes. *Chemical Society Reviews*, 40(2), 801-828.
- Ruiz-Hitzky, E., Aranda, P., Darder, M., & Ogawa, M. (2011). Hybrid and biohybrid silicate based materials: molecular vs. block-assembling bottom-up processes. *Chemical Society Reviews*, 40(2), 801-828.
- Sakatani, Y., Grosso, D., Nicole, L., Boissière, C., de AA Soler-Illia, G. J., & Sanchez, C. (2006). Optimised photocatalytic activity of grid-like mesoporous TiO<sub>2</sub> films: effect of crystallinity, pore size distribution, and pore accessibility. *Journal of Materials Chemistry*, 16(1), 77-82.

- Serna, C., Ahlrichs, J. L., & Serratosa, J. M. (1975). Folding in sepiolite crystals. *Clays Clay Miner*, 23, 452-457.
- Serratosa, J. M. (1966). Infrared analysis of the orientation of pyridine molecules in clay complexes. *Clays and Clay Minerals*, 14, 385-391.
- Shukla, N., Ahner, J., & Weller, D. (2004). Dip-coating of FePt nanoparticle films: surfactant effects. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 272, E1349-E1351.
- Sing, K. S. (1985). Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984). *Pure and applied chemistry*, 57(4), 603-619.
- Spurr, R. A., & Myers, H. (1957). Quantitative analysis of anatase-rutile mixtures with an X-ray diffractometer. *Analytical Chemistry*, 29(5), 760-762.
- Swain, R. E., Reifsnider, K.L., Jayaraman, K., El-Zein, M. (1990). "Interface/Interphase Concepts in Composite Material Systems." *Journal of thermoplastic Composite Materials* 3(1): 13-23.
- Talu, O., & Meunier, F. (1996). Adsorption of associating molecules in micropores and application to water on carbon. *AIChE journal*, 42(3), 809-819.
- Thomas, K. (2009) Adsorption and desorption of hydrogen on metal-organic framework materials for storage applications: comparison with other nanoporous materials. *Dalton Trans.*, 1487-1505
- Tosheva, L., & Valtchev, V. (2005). Silicalite-1 crystallization on glass fiber filter discs. *Microporous and mesoporous materials*, 81(1), 11-18.
- Trost, B. M. (1991). *The Atom Economy A Search for Synthetic Efficiency*. j. Hydrol.
- Turrion, S. G., Olmos, D., & Gonzalez-Benito, J. (2005). Complementary characterization by fluorescence and AFM of polyaminosiloxane glass fibers coatings. *Polymer testing*, 24(3), 301-308.

- Violi, I. L., Perez, M. D., Fuertes, M. C., & Soler-Illia, G. J. (2012). Highly ordered, accessible and nanocrystalline mesoporous TiO<sub>2</sub> thin films on transparent conductive substrates. *ACS applied materials & interfaces*, 4(8), 4320-4330.
- Vivero-Escoto, J. L., Chiang, Y. D., Wu, K. C., & Yamauchi, Y. (2012). Recent progress in mesoporous titania materials: adjusting morphology for innovative applications. *Science and Technology of Advanced Materials*, 13 (1), 013003.
- Wan, Y., & Zhao, D. (2007). On the controllable soft-templating approach to mesoporous silicates. *Chemical reviews*, 107(7), 2821-2860.
- Wang, C. C., & Ying, J. Y. (1999). Sol-gel synthesis and hydrothermal processing of anatase and rutile titania nanocrystals. *Chemistry of Materials*, 11(11), 3113-3120.
- Wang, L.; Yang, R. T. (2008) Hydrogen storage properties of carbons doped with ruthenium, platinum, and nickel nanoparticles. *J. Phys. Chem. C*, 112, 12486–12494
- Wang, Q.; Johnson, K. (1999) Molecular simulation of hydrogen adsorption in single walled carbon nanotubes and idealized carbon slit pores. *J. Chem. Phys.*, 110, 577–586
- Weisz, P. B., & Frilette, V. J. (1960). Intracrystalline and molecular-shape-selective catalysis by zeolite salts. *The Journal of Physical Chemistry*, 64(3), 382-382.
- Wiener, J., Shahidi, S., & Goba, M. M. (2013). Laser deposition of TiO<sub>2</sub> nanoparticles on glass fabric. *Optics & Laser Technology*, 45, 147-153.
- Winnik, F. M., & Whitten, D. G. (2013). Preface to the Interfacial Nanoarchitectonics Special Issue. *Langmuir*, 29(24), 7179-7179.
- Wu, Z., & Zhao, D. (2011). Ordered mesoporous materials as adsorbents. *Chemical Communications*, 47(12), 3332-3338.

- Yoneyama, H., Haga, S., & Yamanaka, S. (1989). Photocatalytic activities of microcrystalline titania incorporated in sheet silicates of clay. *The Journal of Physical Chemistry*, 93(12), 4833-4837.
- Zasadzinski, J. A., Viswanathan, R., Madsen, L., Garnaes, J., & Schwartz, D. K. (1994). Langmuir-blodgett films. *Science*, 263(5154), 1726-1733.
- Zhao, D., Feng, J., Huo, Q., Melosh, N., Fredrickson, G. H., Chmelka, B. F., & Stucky, G. D. (1998). Triblock copolymer syntheses of mesoporous silica with periodic 50 to 300 angstrom pores. *science*, 279(5350), 548-552.
- Zheng, J. Y., Bao, S. H., Guo, Y., & Jin, P. (2014). Anatase TiO<sub>2</sub> Films with Dominant {001} Facets Fabricated by Direct-Current Reactive Magnetron Sputtering at Room Temperature: Oxygen Defects and Enhanced Visible-Light Photocatalytic Behaviors. *ACS applied materials & interfaces*. 6 (8) 5940–5946.
- Zhu, L., Letaief, S., Liu, Y., Gervais, F., & Detellier, C. (2009). Clay mineral-supported gold nanoparticles. *Applied Clay Science*, 43(3), 439-446.